

⑪ 特 許 公 報 (B 2)

昭64-8327

⑫ Int. Cl.

G 03 C 1/485
1/02

識別記号

庁内整理番号

7915-2H
A-7915-2H

⑬公告 昭和64年(1989)2月13日

発明の数 2 (全54頁)

⑭発明の名称 直接ポジ型写真要素

⑮特 願 昭57-197905

⑯公 開 昭58-108528

⑰出 願 昭57(1982)11月12日

⑱昭58(1983)6月28日

優先権主張 ⑲1981年11月15日⑳米国(US)㉑320891

㉒1982年9月30日㉓米国(US)㉔431912

⑲発 明 者	リチャード・リー・ド ーベンダイエック	アメリカ合衆国ニューヨーク14617ロチェスター・ウイノ ナ・ブルバード379
⑲発 明 者	フランシス・ジョン・ イバンス	アメリカ合衆国ニューヨーク14617ロチェスター・コロナ ド・ドライブ58
⑲発 明 者	ロナルド・ジョージ・ ローリー	アメリカ合衆国ニューヨーク14420ブルックポート・バリ ー・ストリート74
⑲出 願 人	イーストマン・コダッ ク・カンパニー	アメリカ合衆国ニューヨーク・ロチェスター・ステイト・ ストリート343
⑲代 理 人	弁理士 青 木 朗	外4名
審 査 官	原 健 司	

1

⑳特許請求の範囲

1 分散媒、内部潜像を形成するハロゲン化銀粒子、及び核形成剤を含んで成り、該ハロゲン化銀粒子の全投影面積の少なくとも50%が、厚さが0.5マイクロメートル未満、直径が0.6マイクロメートル以上、平均アスペクト比が8:1より大である平板状粒子で占められていることを特徴とする直接ポジ型像を形成することができる放射線感応性乳剤。

2 分散媒、内部潜像を形成するハロゲン化銀粒子、及び核形成剤を含んで成り、該ハロゲン化銀粒子の全投影面積の少なくとも50%が、厚さが0.5マイクロメートル未満、直径が0.6マイクロメートル以上、平均アスペクト比が8:1より大である平板状粒子で占められており、そして該平板状粒子が

(a) 多価金属イオン、及び

(b) 該平板状粒子のシエル部分におけるヨウ化物、

の少なくとも1方を含んでいることを特徴とする直接ポジ型像を形成することができる放射線感

性乳剤。

発明の詳細な説明

(a) 発明の分野

この発明は写真の分野で有用である。この明細書の第1の発明及び第2の発明は、分散媒、内部潜像を形成することができるハロゲン化銀粒子、及び核形成剤を含んで成る直接ポジ型像を形成する放射線感応性乳剤に関する。

(b) 先行技術

最も一般に使用されている写真要素は、1又はそれより多くの放射線感応性ハロゲン化銀層を含む写真要素である。これらが広く使用されているのは、それが供する画質が卓越しており、そして、高感度であるために、それらを種々のライティング条件下手持型カメラに使用することができるからである。

それにもかかわらず、ハロゲン化銀写真要素は写真画像の観点から、2つの限界を歴史的に露呈している。第1は、ハロゲン化銀乳剤層の像状露光によつては直接見ることができる写真画像が形成されないことである。露光により、見ることが

できない潜像がハロゲン化銀乳剤中に形成される。可視像を形成するには潜像の処理が必要である。歴史的に、このことは写真要素をカメラから取り出し、これを1種類又はそれより多くの溶液で処理し、可視像を得ることを意味している。第2は、ほとんどの場合、最初に得られる可視像はネガ像であつて、最初に撮影した可視ポジ像を得るためには、ネガ像を通して追加の写真要素をさらに露光し、そしてそれを処理する必要があることである。第1の限界は画像転写技術を使用することによって克服することができ、そして、第2の限界は直接ポジ型像法、特に直接反転像法を使用することにより克服することができる。

A 直接反転像

露光により受けた放射線に直接関連する光学濃度を有する画像を形成する写真要素はネガ型写真要素と言われる。ポジ型写真画像は、ネガ像を形成せしめ、そして、第1のネガ像に対する第2のネガ像すなわちポジ像を形成せしめることによつて形成することができる。写真において直接ポジ像とは最初にネガ像を形成せしめることなく形成されるポジ像と理解される。直接ポジ像でないポジ型色素画像は、一般にカラー写真の分野において、銀ネガ像を形成せしめ、そして、同じ写真要素中で対応するポジ型色素画像を形成せしめるという反転処理によつて形成される。「直接反転」なる語は、直接ポジ型写真要素及び銀ネガ型像を形成せしめることなくポジ型色素画像を形成せしめるための処理について使用されてきた。一般に直接ポジ型写真、そして特に直接反転写真は、ポジ型写真画像を得るためのより簡単な方法を供する点において有利である。

直接ポジ型像を形成するための常用法は、内部潜像形成ハロゲン化銀粒子を用いた写真要素を使用する方法である。像状露光後、ハロゲン化銀粒子を、表面現像剤すなわち、ハロゲン化銀内部の潜像部位を実質上現像しないで残す現像剤により現像する。同時に、均一露光又は核形成剤の使用により、ハロゲン化銀粒子を、表面潜像形成写真要素にカブリを生じさせる現像条件におく。像状露光により活性放射線を受けた内部潜像形成ハロゲン化銀粒子は、上記の条件下で、像状露光していない内部潜像形成ハロ

ゲン化銀粒子に比べて、低い速度で現像する。カラー写真においては、銀現像により生成する酸化された現像剤が対応するポジ像である直接反転色素画像の形成に使用される。多色直接反転写真画像が画像転写写真と関連させて広範囲に研究されている。

前記の方法において、均一露光よりもむしろ核形成剤の使用が有利であることが見出されている。ここで「核形成剤」なる語は、技術用語として、像状露光によつて形成された内部潜像を有するハロゲン化銀粒子に優先して像状露光していない内部潜像形成ハロゲン化銀粒子を選択的に現像することができるカブリ剤の意味に用いられる。

核形成剤は写真の分野において古くから知られているが、今日では比較的低濃度レベルで有効であり、そしてハロゲン化銀乳剤に直接組み入れることができる核形成剤を確認することに興味が集中している。

吸収された核形成剤と共に使用される直接反転乳剤には、ハロゲン化銀粒子の表面に対立するものとしてその内部に潜像核を形成することができる乳剤…後で内部潜像形成乳剤として言及するものが含まれる。このような乳剤はハライド転換型乳剤の形をとることができる。

直接反転乳剤は、ネガ型乳剤に比べて技術上認められている不利益を有する。内部及び表面の感度を適切に均衡せしめることにより写真感度を上昇せしめることが可能であるが、直接反転乳剤は、高い感度の表面潜像形成乳剤と同じ写真感度を達成していない。第2に、反転乳剤では、許容される露光自由度に限界がある。露光の程度が強くなると再反転が起こる。すなわち、強く露光した領域において、ネガ像が形成される。スナツプ写真においては常に露光条件がコントロールできるとは限らないから、上記のことは直接反転写真要素をカメラ内で使用する場合重要な限界である。例えば、非常にコントラストの強い場面においてある画像領域で再反転が生ずることがある。

第1図において、再反転の概略の説明を行う。この図においては、露光に対する濃度がプロットされている。特性曲線1（説明を簡単にするために曲線の特徴を様式化して強調してあ

る)が直接反転乳剤について示してある。特性曲線は種々の露光レベルと、それに対応する処理によつて生成した濃度の関係をプロットした結果である。Aより低いレベルの露光において露光不足が起こり、露光の関数として変化しない最高濃度が得られる。AとBの間の露光レベルにおいて濃度が露光と逆に変わるので直接反転画像の形成が達成される。AとBで示されるレベルの間で露光すれば露光過剰となる。すなわち、この露光範囲においては露光の関数として濃度の変化が生じない。被写体からの反射光強度が部分的に広範囲に変化する場合には、直接反転乳剤を含む写真要素は、異なる部分においてAより低いレベル及びBより高いレベルで同時に露光する。しかしながら、対象の最も明るい部分の細部と影の部分の細部が共に失われるとしても、この結果はなお美術的に愉快なものであろう。しかしながら、この対象の影の部分の細部を写し取るように露光の増加を試みれば、この結果最も明るい部分の露光がCより高いレベルまで増加する。この場合、再反転が起こる。すなわち、露光レベルCを起えて過剰露光した領域は、濃度が直接的に露光と共に増加するから、非常に不愉快なネガ像として現われる。露光レベルAとBの間をさらに広くすることにより有用な露光自由度を増加せしめることができるが、しかし、これによつて、ほとんどの対象のコントラストが最適レベルより低くなるという欠点が生ずる。このため、過剰露光領域においてネガ像が形成されにくくするために、再反転を減少せしめる方法として露光レベルB、C間を広くすること目ざすのが最も有利である。実際には、特性曲線の各部分は例示したものよりもつとめらかに連続する傾向にある。

B 画像転写写真

画像転写写真は、像状露光と可視像の取得の間の遅れの減少を可能にした。放射線感応性ハロゲン化銀乳剤層を像状露光した直後に、処理液を接触せしめる。ハロゲン化銀の現像が起こった場合、白黒転写色素画像又は転写色素画像が可視受理層中に形成される。このようにして、複数分間又は複数秒以内に可視写真画像が生ずる。

複数秒間とは言え、可視画像に接するまでの遅れはなおハロゲン化銀画像転写写真における限界として残る。写真を撮る機会が短い場合があり、そして、撮影者は、容認できる写真画像であるか否かの瞬間的な視覚判断を必要とする。

画像転写により、ハロゲン化銀写真において可視画像に接するまでに要する時間は短縮されたが、この利点は他の犠牲を伴わずには達成されなかった。長い間の重要な懸念の1つは銀の消費である。常用法によつて処理される多色ハロゲン化銀写真要素及び色素画像転写フィルムユニットではいずれも最大写真感度を得るために比較的多くの銀が使用される。典型的には、それぞれ青、緑及び赤の露光記録を形成するために平方メートル当り約1000ミリグラムの銀が必要とされる。常用法により処理される多色写真要素においては、形成された画像は銀を含まず、写真要素中に存在する銀のすべては、理論的には回収可能である。他方、画像転写写真においては銀はほとんど回収されず、そして、一体型画像転写フィルムユニット(後ほど要素として言及する)においては、銀のすべてが可視画像を形成して写真フィルムユニットと共に残留する。

画像転写写真に特有の他の欠点は拡散のために画像の鮮鋭度が減少することである。画像形成物質がハロゲン化銀乳剤層又は隣接する色素放出層から拡散する際に、拡散が受理層方向及び横方向の両方向に起こり、この結果画像が分散し、そして鮮鋭度が失われる。鮮鋭度は受理層への拡散距離を短縮することにより改良することができる。これは、横切るべき層の数と厚さによつて調整される。不都合なことに、ハロゲン化銀乳剤層の最小厚さはハロゲン化銀粒子の大きさとハロゲン化銀に対するゼラチンの重量比により限定される。その上、3重色素供与層ユニットを使用した多色画像転写フィルムユニットにおいては、拡散色素は介在する色素供与層ユニットと分離中間層を貫通して受理層に移行しなければならない。

画像転写写真において考慮しなければならない前記以外の点は、温度の変化に伴う画像濃度の変化である。撮影の機会は種々の温度条件の

下に存在し、又画像転写写真の第1の利点は画像に早く接することができる点にあるから、画像転写写真要素により、種々の温度において容認し得る画像が得られることも重要である。従来の写真においてはほとんどの場合制御された温度の下で処理が行われるのであるから、前記の点において、画像転写写真は従来の写真と大きく異なる。

色素により転写画像を形成する場合、多くの画像形成限界に遭遇する。例えば、容認しうる最大濃度の転写色素画像を得るためには、前記のごとき多量の銀と理論的に予想されるのより多量の色素画像形成物質が必要である。色素転写効率が理論上予想されるレベルより低いから、さらに多くの色素画像形成物質を写真要素中に組み入れなければならない。そして、これらの物質の追加量を組み入れるために層の厚さを増加しなければならない。さらに、転写色素の放出速度は可視画像の形成に必要な時間に影響を与え得る。常用の多くのポジ型色素画像形成のように現像反応生成物が確かに色素の転写を妨げる場合には、ハロゲン化銀現像の速度に比べて画像色素の放出速度が速すぎると画像の識別性が失われるので、ハロゲン化銀現像の速度も又画像色素が転写可能となる最高速度を限定する。もちろん、これらの特質のいずれか1つ又はこれらの組合せを改良することにより、色素画像転写の相当な改良を行うことができる。

C 平板状ハロゲン化銀粒子

画像形成に使用することを意図したハロゲン化銀写真乳剤中には非常に多様な規則的及び不規則的な粒子形状が観察される。規則的な粒子はしばしば立方体または8面体である。粒子エッジは熱成効果によつて丸みを示し得る。また、アンモニアのような強い熱成剤の存在下に粒子は球状となつたり、球に近い厚い板状となり得る。このことは、例えば、ランド米国特許第3894871号およびツエリクマン (Zelikman) およびレビ (Levi) 「写真乳剤の製造およびコーティング (メーカー・アンド・コーティング・フォトグラフィック・エマルジョンズ)」フォーカルプレス、1964、pp.221-223に記載されている。ロッド及び平板状粒子はとりわけ他の粒子形状の中に混じつてしばしば種々の割

合で観察されている。これは特に、乳剤のpAg (銀イオン濃度の対数の逆数) が、例えば、シングルジェット沈澱法に見られるように沈澱生成の過程で変わる場合に観察される。

平板状臭化銀粒子 (その厚さに比べて2次元的に広がっているもの) が広く研究されてきたが、ほとんどマクロサイズのものであつて写真分野では利用できないものであつた。ここで平板状粒子とは、粒子の他のいかなる単結晶面よりも実質的に大きな2つの平行な又は実質上平行な結晶面を有する粒子を指す。平板状ヨウ臭化銀粒子はダフィン (Duffin) 「写真乳剤化学 (フォトグラフィック・エマルジョン・ケミストリー)」フォーカル・プレス、1966、pp.66-72およびトリベリ (Trivelli) およびスミス (Smith) 「ヨウ臭化物沈澱系列の構造におよぼすヨウ化銀の影響」ザ・フォトグラフィック・ジャーナル、LXXX巻、1940、7月、pp.285-288に説明されている。トリベリおよびスミスはヨウ化物の導入により粒子サイズおよびアスペクト比両者の顕著な低減を観察している。平板状粒子臭化銀乳剤はクナック (Cugnac) およびシャトー (Chateau) 「物理的熱成時の臭化銀結晶の形態学の進展 (イボルーション・オブ・ザ・モルフォロジー・オブ・シルバー・ブロマイド・クリスタルズ・デュアリング・フィジカル・ライブニング)」サイエンス・エ・インダストリエ・フォトグラフィー、33巻、No. 2 (1962)、pp.121-125に報告されている。

平均アスペクト比約5~7:1を有し、全粒子の投映面積の50%より多くの部分を平板状粒子が供する硫黄増感した平板状粒子臭化銀乳剤が、1937年から1950年代にかけてイーストマン・コダック社から販売された直接X線写真用製品ノー・スクリーン・X線コード5133に使用された。グトフ (Gutoff) 「ハロゲン化銀写真乳剤の沈澱生成における核生成および成長速度」フォトグラフィック・サイエンス・アンド・エンジニアリング、14巻、No. 4、1970、7月-8月、pp.248-257には、連続沈澱装置を用いて単一ジェット沈澱生成により調整されるタイプの臭化銀およびヨウ臭化銀乳剤の調製が報告されている。

ハロゲン化銀の主要部分が平板状粒子形態で

存在する乳剤の調製技法が最近の刊行物に記載されている。米国特許第4063951号には{100}立方体面によつて規定され且つアスペクト比(エッジ長に基づく)1.5~7:1を有する平板状結晶ハロゲン化銀を形成することが開示されている。この平板状粒子は方形および長方形主要面が{100}結晶面の特性を示した。米国特許第4067739号には、種晶を形成し、ハロゲン化銀溶剤の存在下でのオストワルド熟成により種晶のサイズを増大せしめ、そしてpBr(臭化物イオン濃度の対数の逆数)を制御しながら再核生成またはオストワルド熟成を行うことなく粒子成長を完了することによつて大部分が双晶を成す8面体結晶であるハロゲン化銀乳剤の調製が説明されている。米国特許第4150994号、同第4184877号および同第4184878号、英国特許第1570581号並びにドイツ特許公開第2905655号および同第2921077号には少なくとも90モル%がヨウ化物である種晶を用いることによつて平坦な双晶8面体状ハロゲン化銀粒子の形成が教示されている。(ここで、特に断わらない限り、ハロゲン化物の百分率はすべて対応する乳剤、粒子または粒子領域に存在する銀に基づく。例えば、40モル%のヨウ化物を含む臭化銀から成る粒子は、さらに60モル%の臭化物を含む。)上述の引例のいくつかには増大した波長力を有する乳剤が報告され、これらが黑白およびカラー両カメラフィルムとして有用であることが説明されている。米国特許第4063951号には具体的にアスペクト比の上限が7:1であると報告されているが、その実施例には非常に低いアスペクト(比即ち2:1)が記載されているに過ぎず、ここに記載される7:1アスペクト比は現実的なものでないと考えられる。実施例および顕微鏡写真から見ると他の上述の引例に見られるアスペクト比は7:1より小さい。

米国特許第4184878号(英国特許第1570581号及び独国特許公開第2905655号及び第2921077号は実質上前記特許と同一であると考えられる)には、米国特許第4184877号に記載されているものと本質上類似した平板上粒子乳剤を使用する直接ポジ型像の形成について記載されているが、この場合には内部増感剤の導入と核形成剤を含む現像剤中での処理が伴う。

(c) 発明の開示

この出願の第1の発明及び第2の発明の目的は、分散媒、内部潜像を形成するハロゲン化銀粒子、及び核形成剤を含んで成り、温度の変化に対する画像形成性の変化が少ない、直接ポジ像を形成しうる放射線感応性乳剤を提供することにある。

第1の発明において、この目的は、前記ハロゲン化銀粒子の全投影面積の少なくとも50%が、厚さが0.5マイクロメートル未満、直径が0.6マイクロメートル以上、平均アスペクト比が8:1より大である平板状粒子により占められていることを特徴とし、上記の性質を有する乳剤により達成される。

第2の発明において、前記の目的は、前記ハロゲン化銀粒子の全投影面積の少なくとも50%が、厚さが0.5マイクロメートル未満、直径が0.6マイクロメートル以上、平均アスペクト比が8:1より大である平板状粒子により占められており、そして、前記平板状粒子が、

(a) 外価金属イオン、及び

(b) 該平板状粒子のシエル部分におけるヨウ化物、

の内の少なくとも1種を含んでいることを特徴とし、前記と同じ性質を有する乳剤により達成される。

(D) 平板状内部潜像形成乳剤

この乳剤は、高アスペクト比平板状内部潜像形成乳剤である。この乳剤は、分散媒、内部潜像を形成しうるハロゲン化銀粒子、及び核形成剤を含んで成る。この明細書において、この乳剤に関し、「高アスペクト比」なる用語は、乳剤中のアスペクト比が8:1より大であるハロゲン化銀粒子が、ハロゲン化銀粒子の全投影面積の少なくとも50%を占めている場合について用いる。

この明細書において、「アスペクト比」なる用語は、粒子の厚さに対する粒子の直径の比について用いる。又、粒子の「直径」は、乳剤サンプルの顕微鏡写真において、粒子の投影面積と同じ面積の円の直径として定義する。この明細書において言う内部潜像形成平板状粒子は8:1より大きい平均アスペクト比を有しており、そして、10:1より大きい平均アスペクト

比を有することが好ましい。最適製造条件においては、50:1又は100:1あるいはさらに大きなアスペクト比を実現することができる。明らかな通り、粒子の厚さが小さくなるに従って、一定の直径の場合のアスペクト比は大になる。典型的には、望ましいアスペクト比を有する粒子は、平均厚さが0.5マイクロメートル未満、好ましくは0.3マイクロメートル未満、そして最も好ましくは0.2マイクロメートル未満のものである。原理的には厚さが0.05マイクロメートル未満の平板状粒子を使用することもできるが、典型的には厚さ0.05マイクロメートル以上の平板状粒子を使用する。この発明の好ましい形態においては、平板状粒子が、ハロゲン化銀粒子の全投映面積の70%以上、最も好ましくは90%以上を占める。

平板状粒子の平均アスペクト比及び存在するハロゲン化銀粒子の全投映面積の百分率のいずれも、当業者によく知られている方法により測定することができる。乳剤サンプルの陰影を施した電子顕微鏡写真により、平板状粒子を視覚的に識別することができる。これらの粒子は、大きな、実質上平らな、相対向する主結晶面を有する。各平板状粒子の相対向する主結晶面はその粒子の他の単結晶面のいずれよりも非常に大である。各平板状粒子により供される影の長さを測定することにより、その粒子の厚さを決定することができる。この厚さを粒子の直径と比較することによりその粒子のアスペクト比を決定することができる。実際には、平板状粒子の平均厚さ及び平均直径を知り、そして、この2つの平均値の比として平均アスペクト比を計算するのが、常により簡単である。平均アスペクト比を決定するのに、個々の粒子のアスペクト比を平均しても、厚さの平均値と直径の平均値の比から計算しても、粒子測定に許容される誤差範囲において、得られた平均アスペクト比の値には実質上の差はない。顕微鏡写真により、平板状ハロゲン化銀粒子の投映面積と、それ以外のハロゲン化銀粒子の投映面積を、それぞれ別々に合計することができ、そして、この2つの合計からハロゲン化銀粒子の全投映面積に対する平板状粒子が供する投映面積の百分率を計算することができる。ここで使用している

「投映面積」(「projected area」)なる用語は、この技術分野において一般に使用されている「projection area」及び「projective area」と同じ意味である。例えばジュームス (James) 及びヒギンス (Higgins)、「写真理論の基礎」(Fundamentals of Photographic Theory)、モーガン (Morgan) 及びモーガン、ニューヨーク、p.15参照。

この発明の高アスペクト比平板状粒子内部潜像形成乳剤は、高アスペクト比平板状粒子乳剤を製造するための方法に、露光に際し内部潜像中心を形成するのに適するように、単に変更を加えることにより製造することができる。これは、常用の直接反転乳剤を説明するために前に引用した米国特許第3206313号の例；米国特許第3761276号；第3923513号；及び第4035185号に記載されている技法に類似する技法により行うことができる。典型的には、このような技法により製造した内部潜像形成ハロゲン化銀粒子は0.6マイクロメートル以上の平均直径を有し、そして、この発明の好ましい平板状粒子も又0.6マイクロメートル以上の平均直径を有するものである。高アスペクト比粒子の平板性は高度のハライド転換により退化するから、ハライド転換技法の使用は好ましくない。高アスペクト比平板状粒子乳剤を、内部潜像中心を形成するのに適するように、その製造過程において変化しめるための特定の好ましい技法を次に記載する。

おそらく、内部潜像の形成を有利にするための最も簡単に操作しうる方法は、板状粒子の形成に際してその板状粒子中に金属ドーパントを導入する方法である。金属ドーパントは、銀塩の導入に先立つて、粒子形成が行われる反応容器中に入れることができる。これに代わる方法として、金属ドーパントは、銀塩及び/又はハロゲン化塩の導入を中断して又は中断しないで、ハロゲン化銀粒子の成長中の任意の段階において導入することができる。

金属ドーパントとしてイリジウムが特に推奨される。このものは、銀1モル当り約 10^{-3} 〜約 10^{-4} モルの濃度で、ハロゲン化銀粒子中に組み入れるのが好ましい。イリジウムは、ハロゲン-イリジウム配位錯体のアルカリ金属塩、例え

ばヘキサクロロイリデート又はヘキサプロモイリデートのナトリウム塩又はカリウム塩のごとき水溶性塩として反応容器に容易に導入することができる。イリジウムドーパントを導入する特定の例は、米国特許第3367778号に記載され

ている。
鉛も又、内部潜像中心の形成を促進するために特に推奨される金属ドーパントである。鉛は直接焼付及び焼出し乳剤において常用されているドーパントであり、この発明の実施において
も同様の濃度範囲で使用することができる。鉛ドーパントは一般に、銀1モル当り 10^{-4} モル以上の濃度で存在せしめるのが好ましい。銀1モル当り約 5×10^{-2} モルまで、好ましくは 2×10^{-2} モルの濃度が有用である。鉛ドーパント
は、酢酸鉛、硝酸鉛、及びシアン化鉛のごとき水溶性塩の形で、イリジウムと同様に導入
することができる。鉛ドーパントは特に米国特許第3287136号及び第3531291号に説明されて
いる。

内部潜像中心の形成を促進するための他の技法は、粒子核(nucleus)又は心(core)が形成された後ハロゲン化銀粒子の沈澱を停止し、そして、コアの表面を化学的に増感する方法である。この後で、ハロゲン化銀の追加の沈澱
をせしめ、コアの周囲にシエルを形成せしめる。このために特に有利な化学増感剤は、中間カルコゲン増感剤、すなわち、イオウ、セレン及び/又はテルル増感剤である。中間カルコゲン増感剤は、銀1モル当り約0.05~15mgの範囲
で使用するのが好ましい。好ましい濃度は、銀1モル当り約0.1~10mgである。金増感剤を組合わせて使用すればさらに有利である。金増感剤は、中間カルコゲン増感剤の濃度の0.5~5
倍の濃度範囲で使用するのが好ましい。金増感剤の好ましい濃度範囲は、典型的には銀1モル当り約0.01~40mgであり、最も好ましくは銀1モル当り0.1~20mgである。金増感剤に対する
中間カルコゲンの比率を調整することによるコントラストの調整が、米国特許第4035185号に
示唆されている。米国特許第3761276号及び第3923513号には中間カルコゲン内部増感の特定の例が記載されている。従的物質(すなわち銀及びハロゲン以外のもの)の吸蔵により内部増

感部位を形成することは通常好ましいが、必要ではない。従的物質により形成された増感部位については、後ほど、物理的内部増感部位と区別するために化学的内部増感部位として言及する。光分解により発生した電子を捕捉するために結晶格子中に不規則部を供することにより物理的内部増感部を導入することができる。このような内部不規則部はハロゲン化銀粒子の沈澱の中断又は平板状粒子のハロゲン化合物含量の急激な変更により形成することができる。例えば、平板状臭化銀コアを沈澱せしめ、続いて5モル%より多くのヨウ化物を含む臭化銀によりシエル形成せしめることにより、直接反転画像を形成するために化学的内部増感が必要でなくなることが観察されている。

ハロゲン化銀により、平板状粒子中の内部増感部位を包囲する。上層ハロゲン化銀の最少量は、処理に使用する現像剤が内部潜像と接触するのを回避するのにちょうど必要な量である。この量は、現像中にハロゲン化銀粒子を溶解する現像剤の能力に依存して変化するであろう。ハロゲン化銀溶解能の低い現像剤を使用する場合には、潜像中心は平板状ハロゲン化銀粒子の表面の下に少数の結晶格子平面にのみ配置すればよい。金属ドーパントをハロゲン化銀の沈澱の最初から反応容器中に存在せしめる場合のように、内部潜像中心が粒子の中心又はその近傍に形成される場合には、粒子を形成するハロゲン化銀のすべて、又はその大部分が潜像中心と粒子表面の間に存在する。他方、内部増感の前に、平板状ハロゲン化銀粒子を実質上その最終サイズ及び最終アスペクト比にまで沈澱せしめる場合には、増感部位を表面現像剤又は表面下現像剤から保護するために必要な追加のハロゲン化銀の添加量は少なくなる。ハロゲン化銀粒子中における内部増感部位の配置については、米国特許第3917485号及び研究報告第181巻、1979年5月、第18155項に特に説明されている。粒子核形成は、高アスペクト比を有する平板状粒子を得るために臨界的であるから、少なくとも平板状粒子形成の成長段階の終りまで、内部増感を遅らせることが一般に好ましい。平板状粒子が、実質上その目的サイズ及びアスペクト比に達するまで、内部増感を遅らせた場合に

は、米国特許第3206313号及び第3317322号に記載されているように、配合シエル乳剤のオストワルド熟成法を含む常用のハロゲン化銀沈澱技法により、平板状粒子上に追加のハロゲン化銀を沈澱せしめることができる。

再反転を生じないですむ過剰露光の量は、平板状ハロゲン化銀粒子中に、そのための金属ドーパントを組み入れることにより増加せしめることができる。二価及び三価の陽イオン性金属イオンドーパントを使用することができる。このための好ましい二価及び三価の陽イオン性金属ドーパントには、マンガン、銅、カドミウム、亜鉛、鉛、ビスマス、及びランタニド類がある。ランタニド類は周期律表の57番から71番までの元素である。エルビウムは特に好ましいランタニドである。これらのドーパントは、銀1モルに対して約 5×10^{-4} モルより低いレベル、好ましくは 5×10^{-5} モルより低い濃度レベルで使用するのが好ましい。ハロゲン化銀沈澱の過程で、反応容器中に銀1モルに対して 10^{-6} モル以上、好ましくは 5×10^{-6} モル以上の濃度でドーパントを存在せしめるのが好ましい。ハロゲン化銀沈澱のある段階で導入すれば、再反転改良ドーパントは効果的である。平板状ハロゲン化銀粒子がコアとシエルとから構成されていると見れば、再反転改良ドーパントはコア及びシエルのいずれか一方又はこの両方に導入することができる。ドーパントは、すでに述べた理由により、沈澱の遅い段階で（例えばシエルに限定して）導入するのが好ましい。金属ドーパントは、ハロゲン化二価及び三価の金属塩のごとき水溶性金属塩として反応容器中に導入することができる。他の改良効果を達成するためのものであるが、同様な濃度におけるハロゲン化銀のための亜鉛、鉛、及びカドミウムドーパントが、米国特許第3287136号、第2950972号、第3901711号、及び第4269927号に開示されている。以下に述べる再反転性を改善するための上記以外の方法は、そのみ単独で、又は前記の金属ドーパントと組合わせて使用することができる。

この発明の写真要素のための高アスペクト比内部潜像形成平板状粒子乳剤としては、臭化銀乳剤及び臭ヨウ化銀乳剤が望ましい。内部増感

部位を形成し、そして上記の金属ドーパントを導入することによりアスペクトの比の高い平板状粒子臭化ヨウ化銀乳剤は次の沈澱方法によって調製することができる。効果的な攪拌機構を設けたハロゲン化銀沈澱用の通常の反応容器に分散媒を導入する。典型的には反応容器に最初に導入する分散媒は、分散媒粒子沈澱の終りにおいて臭ヨウ化銀乳剤に存在する分散媒の約10%以上、好ましくは20~80%とする。分散媒は臭ヨウ化銀粒子沈澱中に限外濾過によつて反応容器から除去することができる。これはベルギー特許第886645号及びフランス特許第2471620号に記載してある。反応容器に最初に存在する分散媒の体積は、粒子沈澱の終りに反応容器に存在する臭ヨウ化銀乳剤の体積に等しいか、またはこれを超えることができる。最初に反応容器に導入する分散媒は、好ましくは水または水に分散した解膠剤が好ましく、任意に他の成分として1つ以上のハロゲン化銀熟成助剤及び/又は金属ドーパントを含有せしめるが、これについては後に詳述する。解膠剤が最初に存在するときは濃度を10%以上として使用することが好ましく、最も好ましいのは20%以上である。これは臭ヨウ化銀の完全な沈澱が終つた時に存在する全部の解膠剤にもとづいての百分率である。付加的な分散媒を銀及びハロゲン化物の塩を有する反応容器に加える場合これを別々なジェットによつて導入することもできる。分散媒の割合を調節して、特に塩を導入し終つた後に解膠剤の割合を増加させることは一般に行なわれることである。

臭ヨウ化銀粒子を形成する時に、臭化物塩の重量で10%未満の少ない部分をまず反応容器に存在させて臭ヨウ化銀沈澱の始めにおいて、分散媒の臭化物イオン濃度を調整することが典型的な方法である。また反応容器内の分散媒を最初に実質的にヨウ化物イオンをなくしておく。これは銀と臭化物塩とを同時に導入する前に、ヨウ化物イオンが存在することは厚くて非平板状の粒子を形成しやすくなるためである。ここで反応容器中の濃度について使用する「実質的にヨウ化物イオンがない」ということは、ヨウ化物イオンに比べ、存在するヨウ化物イオンが、分離されたよう化銀層を沈澱させるのに十

分でないという意味である。好ましくは反応容器内のヨウ化物イオンの濃度を銀塩導入前においては、存在する全ハロゲン化物イオンの0.5モル%未満に維持する。もし分散媒のpBrが最初に大きすぎると、生成する平板状臭ヨウ化銀の粒子は比較的厚くなつて、そのためにアスペクト比が低下する。反応容器のpBrを最初に1.6またはこれよりも低く、好ましくは1.5より低く保つ。他方pBrが低すぎる時は非平板状の臭ヨウ化銀粒子の形成が容易になる。従つて反応容器のpBrを0.6またはそれよりも高くし、好ましくは1.1より高くする。ここで使用するpBrは臭化物イオン濃度の負対数として規定する。pH、pI及びpAgは水素イオン濃度、ヨウ素イオン濃度、及び銀イオン濃度についてそれぞれ臭素と同様に規定する。

沈殿中に、銀、臭化物、及びヨウ化物の塩は臭ヨウ化銀粒子の沈殿でよく知られた方法によつて反応容器に加える。典型的には硝酸銀のような可溶性銀塩の水溶液を臭化物及びヨウ化物の塩を導入すると同時に反応容器に導入する。臭化物及びヨウ化物の塩は水溶液として導入することが典型的である。例えば可溶性アンモニウム、例えばナトリウムもしくはカリウムのごときアルカリ金属、または例えばマグネシウムもしくはカルシウムのごときアルカリ土類金属のハロゲン化物塩の1つまたは複数を水溶液としたものを導入する。銀塩は少なくとも最初には、臭化物及びヨウ化物塩とは別に反応容器に導入する。ヨウ化物及び臭化物の塩は反応容器に別々に加えるか、または混合物として加える。

銀塩を反応容器に導入するときに粒子形成の核形成段階が始まる。銀、臭化物及びヨウ化物塩の導入が続いている時に、臭化銀及びヨウ化銀の沈殿場所として作用することができる粒子核集団を形成する。存在する粒子核の上に臭化銀及びヨウ化銀が沈殿することは粒子形成の成長段階を構成する。本発明によつて形成した平板状粒子のアスペクト比は、核形成段階におけるよりも、粒子成長段階において、ヨウ化物及び臭化物の濃度によつて、影響されることが少ない。従つて成長段階において銀、臭化物及びヨウ化物塩を同時に導入する間、pBrの許容

範囲を大きくすることができ、0.6より高く、好ましくは約0.6~2.2の範囲、最も好ましくは約0.8~1.6の範囲とする。もちろん前述のように、銀塩を導入する前に、銀及びハロゲン化物の塩を導入する間、反応容器内のpBrを最初の制限値に保つことができるし、かつ好ましい。これは特に多分散乳剤の調製におけるように、銀、臭化物及びヨウ化物の塩を導入する間、実質的な粒子核形成速度を継続する時、特に好ましい。pBrの値を平板状粒子の成長の間、2.2より高く上昇させると、粒子の厚みを増加するが、これは多くの場合許容することができ、平均アスペクト比を8:1より多くすることができる。

水溶液として銀、臭化物及びヨウ化物の塩を導入する代りに、銀、臭化物、及びヨウ化物の塩をはじめまたは成長段階において、分散媒に懸濁した微細なハロゲン化銀粒子の形で導入することができる。粒子のサイズは、反応容器に一度導入した大きな粒子の核が存在する時は、この上で容易にオストワルド熟成を行なう程度である。もつとも有用な粒子のサイズは、反応容器内の特殊な条件、例えば温度ならびに溶解及び熟成の助剤の存在によつて得られる。臭化銀、ヨウ化銀及び／または臭ヨウ化銀の粒子を導入することができる。(臭化物及び／またはヨウ化物は塩化物よりも沈殿が容易であるから、塩化臭化銀及び塩化臭化ヨウ化銀の粒子を使用することもできる。)ハロゲン化銀粒子はきわめて微細なことが好ましい。例えば平均直径が0.1 μ m未満が好ましい。

前記のpBrの要求に応じるものであれば、銀、臭化物、及びヨウ化物の塩の導入速度及び濃度はどのような便宜な通常の形であつてもよい。銀及びハロゲン化物の塩は好ましくは0.1~5モル/ℓの濃度で導入することが好ましい。もつとも例えば0.01モル/ℓから飽和するまでの広い範囲の通常の濃度を考えることもできる。特に好ましい沈殿方法においては銀及びハロゲン化物の塩を反応中に導入する速度を増加させることによつて沈殿時間を短かくする。銀及びハロゲン化物塩の導入速度は分散媒及び銀、ハロゲン化物の塩を導入する速度を増加させるか、または導入すべき分散媒中の銀、ハロ

ゲン化物の塩の濃度を増加させることによって増加させることができる。銀、ハロゲン化物の塩の導入速度を増加させるが、その導入速度を新しい粒子の核を形成されるしきい値の下に保つ、すなわち核の再形成を防ぐことが特に好ましい。これは米国特許第3650757号、同第3672900号及び同第4242445号ならびにドイツ公開特許第2107118号ならびにヨーロッパ特許出願第80102242号ならびにWey, "Growth Mechanism of AgBr Crystals in Gelatin Solution", Photographic Science and Engineering, Vol.21, No.1 January/February 1977, p.14, et seq. に記載されている。沈澱の成長段階に入る前に付加的な粒子核の形成を避けることによって比較的単分散である平板状銀臭ヨウ化物粒子の集団を得ることができる。変動係数が約30%より少ない乳剤を調製することができる。ここでいう変動係数は粒子直径の標準偏差を平均粒子直径によって割った値の100倍の意味である。沈澱の成長段階の間、意図的に再結晶化を進め容易にすることによって、もちろん実質的に変動係数の高い多分散乳剤を調製することができる。

本発明で使用する臭ヨウ化銀乳剤中のヨウ化物濃度はヨウ化物塩の導入によって制御することができる。ヨウ化物濃度はどのような濃度を使用してもよい。ヨウ化物のきわめて少量、例えば0.05モル%のように低い時でも有利であることが当業界において認められている。好ましい対応として、本発明で使用する乳剤は少なくとも約0.1モル%のヨウ化物を含む。ヨウ化銀は、平板状の臭ヨウ化銀粒子中に、粒子形成温度における臭化銀中でのその溶解度の限度まで含むことができる。このように平板状臭ヨウ化銀粒子中のヨウ化銀濃度を約40モル%までとすることは、沈澱温度90°Cにおいて達成される。実際沈澱温度は室温の近くまで、例えば約30°Cに下げることができる。沈澱を40~80°Cの温度で行なうことが一般に好ましい。多くの写真応用のために最高のような濃度を約20モル%に制限することが好ましい。そして最適なヨウ化物の濃度は約15モル%までとする。

沈澱形成中に反応容器に導入するヨウ化物及び臭化物の塩の相対的な割合は一定な比率に保

ち、平板状臭ヨウ化銀粒子の中で実質的に均一なヨウ化物のプロフィールを形成するか、または異なる写真効果を達成するために変化させることもできる。写真感度及び/または粒状度における利益は、ヨウ化物の割合を、平板状粒子の中央領域に比べて高アスペクト比平板状粒子臭ヨウ化銀乳剤の環状領域において増加させることにより得られる。平板状粒子の中央領域のヨウ化物濃度は0~5モル%の範囲とすることができ、横方向に囲む環状領域におけるヨウ化物濃度は少なくともそれよりも1モル%より高く、臭化銀中のヨウ化銀の溶解度まで、好ましくは約20モル%、もつとも適切には約15モル%までとすることができる。他の形態として、銀塩を添加し終る前に、反応容器へのヨウ化物または臭化物及びヨウ化物の塩の添加を終えることができ、これによって溶液中の過剰な臭化物イオンが銀塩と反応する。その結果平板状臭ヨウ化銀粒子の上に臭化銀のシエルが形成される。このように本発明で使用する平板状臭ヨウ化銀粒子は実質的に均一であるか、または傾斜したヨウ化物濃度を有し、この濃度の傾斜は所望のように制御することができ、平板状臭ヨウ化銀粒子の表面の内側またはその面上またはその近くにおいて、ヨウ化物濃度を高めることができることは明らかである。

全く驚くべきことに、粒子の中心領域に比べて外側領域においてヨウ化物濃度を高くすることにより、再反転前の過剰露光の範囲を拡げることができることを見出した。例えば、粒子を、コアが1つ又はそれより多くのシエルによって囲まれているものと見れば、1つ又はそれより多くのシエルに、粒子のコアに存在するのより1モル%より多くのヨウ化物を導入した場合、再反転の発生に必要な露光レベルが増加することが観察された。少なくとも1つのシエルが、コアのヨウ化物含量に比べて6モル%以上、最適には10%以上のヨウ化物を含有することが好ましい。コアが実質上ヨウ化物を含まないことが特に推奨される。コアとシエルのヨウ化物濃度を、前記の中央及び環状領域と同様に関連させるのが好ましい。2つ、3つ又はそれより多くのシエルを採用し、そのヨウ化物濃度を、それより内側に存在するハロゲン

化銀濃度に比べて高くすることができる。

アスペクト比の高い平板状粒子臭ヨウ化銀乳剤を調製する方法は上記のように中性または非アンモニア性の乳剤を調製する方法に関連して記載したけれども、本発明で使用する乳剤は他の方法によつても調製することもできる。他の方法は、米国特許第4150994号並びに独国出願公開第2985655号及び第2921077号の方法より改良された方法であり、この方法においては、反応容器内のヨウ化銀濃度は0.05モル/lより低くし、反応容器中に最初に存在するヨウ化銀粒子の最大のサイズを0.05 μm より小さくする。

アスペクト比の高い平板状粒子臭化銀乳剤でヨウ化物を含まないものは、さきに詳述した方法によつて調製することができ、ヨウ化物を全く含まないようにすることができる。アスペクト比の高い平板状粒子臭化銀乳剤は前に引用したCognac及びChateauによつて用いられた方法にもとづいて調製することもできる。正方形または長方形の粒子を含むアスペクト比の高い臭化銀乳剤は縁長さが0.15 μm より短い立方体形の種粒子を使用して作ることができる。

種粒子乳剤のpAgを5.0～8.0の範囲に保ちながら、銀の非ハロゲン化物イオン錯化剤を実質的に存在させずに乳剤を熟成することにより、平均アスペクト比が少なくとも8:1である平板状臭化銀粒子を生成せしめることができる。またヨウ化物を含まないアスペクト比の高い平板状粒子臭化銀乳剤の他の製法は実施例に説明する。

本発明の実施において使用することができるアスペクト比の高い他の平板状粒子ハロゲン化銀乳剤は、臭化銀及びヨウ化銀を2つとも実質的に内部に含まない平板状塩化銀粒子を製造する方法によりつくることができる。これはダブルジェット沈澱法によつてつくり、アンモニアの存在下に、分散媒を入れた反応容器に塩化物及び銀塩を同時に導入する。塩化物塩を導入する間に、分散媒中のpAgを6.5～10の範囲とし、pHを8～10の範囲とする。アンモニアの存在及び高い温度により、厚い粒子が形成される傾向がある。従つて沈澱温度を60℃までに制限して、アスペクト比の大きい粒子塩化銀乳剤を調製する。

(111) 結晶面にある対向する結晶面及び三結晶面の<211>結晶ベクトルに平行する少なくとも一つの縁を有する、50モル%未満の塩化物の平板状粒子を調製することができる。このような平板状粒子乳剤は、銀水溶液及び塩化物を含むハロゲン化物塩の水溶液を、結晶性を変成する量のアミノ置換アザインデン及びチオエーテル結合を有する解膠剤の存在において反応させることにより、調製することができる。

平板状粒子乳剤はハロゲン化銀粒子が塩化銀及び臭化銀を少なくとも環状粒子領域及び好ましくは全領域において含むように形成することができる。銀、塩化物、及び臭化物を含む平板状粒子領域は塩化物イオンと臭化物イオンとのモル比を1.6～約260:1に保ち、銀、塩化物、臭化物、及び任意にヨウ化物の塩を反応容器に導入する間、反応容器内のハロゲン化イオンの全濃度を0.10～0.90規定に保つことによつて形成することができる。平板状粒子内の塩化銀対臭化銀のモル比は1:99～2:3の範囲であることができる。

個々の銀及びハロゲン化物塩は表面を通して、または表面の下から供給管を通して、重力によるか、または供給装置によつて供給速度及び反応容器の内容物のpH、pBr、及び/またはpAgを制御して反応容器に加える。これは米国特許第3821002号及び同第3031304号及びClaes et al、Photographische Korrespondenz、Band 102、Number10、1967、p.162に記載されている。反応容器内の反応物を迅速に分布させるために、特に組立てた攪拌装置を使用することができる。これは米国特許第2996287号、同第3342605号、同第3415650号、同第3785777号、同第4147551号、同第4171224号及び英国特許出願第2022431A号、ドイツ公開特許第2555364号、同第2556885号、及びResearch Disclosure、Volume166、February1978、Item 16662に記載されている。

平板状粒子乳剤の調製において、解膠剤の濃度は、反応容器中の乳剤成分の全重量に対して0.2～約10重量%とする。通常行なわれることは反応装置内の解膠剤の濃度をハロゲン化銀形成の前または形成中の全重量にもとづいて約6%より低く保ち、乳剤ビヒクルの濃度は最適の

被覆特性を得るためにビヒクルを遅れて追加的に加えることによつて濃度を高めるように調整する。最初に形成される乳剤にはハロゲン化銀 1 モルに対して解膠剤約 5～50g を含ませ、好ましくはハロゲン化銀 1 モルに対して解膠剤約 10～30g を加えることができる。追加するビヒクルは濃度をハロゲン化銀 1 モルに対して 1000g まで高めるように加えることができる。仕上り乳剤中のビヒクルの濃度はハロゲン化銀 1 モルに対して 50g より高くすることが好ましい。写真要素を形成するために被覆して乾燥した時にビヒクルは乳剤層の約 30～70 重量% が好ましい。

結合剤及び解膠剤の 2 つを含むビヒクルは、ハロゲン化銀乳剤に通常使用するものから選ぶことができる。好ましい解膠剤としては親水性コロイドであり、これはそれだけで加えるか、または疎水性物質とともに加えることができる。適当な親水性ビヒクルは例えば天然蛋白、蛋白誘導体、セルローズ誘導体例えばセルローズエステル、ゼラチン、例えばアルカリ処理ゼラチンである牛の骨または皮のゼラチンあるいは酸処理ゼラチンである豚の皮ゼラチン、ゼラチン誘導体例えばアセチル化ゼラチン及びフタレート化ゼラチンを含む。これらのビヒクルまたは他のビヒクルは Research Disclosure, Vol. 176, December, 1978, Item 17643 Section IX に記載されている。

ビヒクル物質、特に親水性コロイドを含むもの、またこれと組合わせて使用する疎水性物質を含むものは、この発明の写真要素の乳剤層で使用するだけでなく、他の層例えば乳剤層の下に位置する層及び中間層及び被覆層にも使用する。

本発明で使用するハロゲン化銀乳剤の調製中に粒子が熟成され、粒子の熟成は少なくとも臭化ヨウ化銀粒子の形成中に反応容器内で熟成がおきることが好ましい。公知のハロゲン化銀溶剤を使用して熟成を促進することができる。例えば反応容器内に過剰の臭化物イオンが存在すると、これは熟成を促進することが知られている。従つて明らかなように反応容器に導入した臭化物塩溶液はそれ自身が熟成を促進することができる。他の熟成剤を使用して、これを銀及

びハロゲン化物塩を加える前に反応容器内の分散媒体に全体を含ませることができ、またはハロゲン化物塩、銀塩または解膠剤の 1 つ以上とともに反応容器に導入することもできる。また他の態様として、熟成剤はハロゲン化物及び銀塩を加える間に独立に導入することもできる。アンモニアは公知の熟成剤であるが、本発明で使用する最高の感度一粒状度の関係を有するハロゲン化銀乳剤の好ましい熟成剤ではない。この発明で使用する好ましい乳剤は非アンモニア系または中性の乳剤である。

好ましい熟成剤の中にはいおうを含むものがある。チオシアネート塩はアルカリ金属塩などとして使用することができ、もつとも普通にはナトリウム及びカリウムのチオシアネート及びアンモニウムチオシアネートを使用する。通常量のチオシアネートを導入するときに好ましい濃度は一般に約 0.1～20g のチオシアネートをハロゲン化銀 1 モルに対して存在させる。チオシアネート熟成剤を使用する従来技術の教示は米国特許第 222264 号、同第 2448534 号及び同第 3320069 号に見いだされる。また通常のチオエーテル熟成剤は米国特許第 3271157 号、同第 3574628 号及び同第 3737313 号に開示されている。

アスペクト比の高い平板状粒子乳剤は洗浄して可溶性塩類を除去することが望ましい。可溶性塩類は良く知られた方法例えば傾瀉、濾過、及び／または放冷及び浸出などによつて除去することができる。これは Research Disclosure, Vol. 176, December 1978, Item 17643, Section II に記載されている。本発明において洗浄は沈澱を完了したのちに平板状粒子の熟成を終らせてその厚みの増加を防ぐ点において特に有利である。これによつてアスペクト比を減少させ、及び／または直径を過剰に増加させることを防ぐことができる。増感剤を含むか又は含まない乳剤は、使用に先立つて乾燥しそして貯蔵することができる。

上記の平板状ハロゲン化銀粒子の調製方法によつてアスペクト比の基準を満足する厚み及び直径を有する平板状粒子がハロゲン化銀粒子集団全体の全投影面積の少なくとも 50% を占めるような高いアスペクト比を有する平板状粒子乳

剤を調製することができるが、このような平板状粒子の存在する割合を増加させることによつて、さらに他の利益を実現することも理解される。全投映面積の少なくとも70%（最適には90%以上）が平板状ハロゲン化銀粒子によつて供5
されるのが好ましい。少量の非平板状粒子は多くの写真応用において適合することであるが、平板状粒子の完全な有利さを得るためには平板状粒子の割合を増加させることができる。大型の平板状ハロゲン化銀粒子を粒子の混合集団中10
にある小型の非平板状粒子から分離するには通常の分離方法例えば遠心分離またはハイドロサイクロンを利用する。ハイドロサイクロン分離の説明は米国特許第3326641号に記載してある。

この発明の高アスペクト比平板状粒子内部潜像形成乳剤は、その写真感度を高くするために、意識的に表面化学増感するのが好ましい。有用な表面化学増感は米国特許第3761276号、第3923513号、及び第4035185号に教唆されている。表面潜像形成ハロゲン化銀乳剤について有20
用であることが知られている任意のタイプの表面化学増感を採用することができるが、表面化学増感の程度は、内部潜像形成乳剤の反転感度を高めるが、露光に際して形成される潜像中心の位置を平板状粒子の内部から表面に移行せし25
める程に内部増感部位と競争しない程度に限定しなければならない。

すなわち、内部増感と表面増感とのバランスは、最高感度ではあるが内部増感が優勢であるように維持するのが好ましい。表面化学増感の30
許容レベルは、次のようにして容易に決定することができる。高アスペクト比平板状粒子内部潜像形成ハロゲン化銀乳剤のサンプルを、1 μ 当り4 μ の銀塗布量において、透明フィルム支持体上に塗布する。塗布したサンプルを、0.0135
～1秒間、0.6メートルの距離から500ワットのタングステンランプに露光する。この露光した塗布サンプルを、20°Cにて5分間、下記の現像剤Y（「内部型現像剤」、粒子の内部に接近できるようにヨウ化物が組み入れられていることに40
注意すること）中で現像し、定着し、洗浄し、そして乾燥する。上記の方法を、上記と同様に塗布し、そして露光した第二のサンプルについて繰り返す。処理も同様に行なう。ただし、

現像剤Yの代わりに、下記の現像剤X（「表面型」現像剤）を使用する。有用な内部潜像形成乳剤としてのこの発明の要求を満たすためには、内部型現像剤すなわち現像剤Y中で現像したサンプルは、表面型現像剤すなわち現像剤X中で現像したサンプルに比べて、5倍より大きい最大濃度を表わさなければならない。この濃度差が、ハロゲン化銀の潜像中心が粒子の内部において優勢に形成されており、そしてほとんどの部分において表面型現像剤と接近しないことを示す指標である。

現像剤X

g

N-メチルー p-アミノフェノールサルファイト	2.5
アスコルビン酸	10.0
メタ硼酸カリウム	35.0
臭化カリウム	1.0
水により1ℓにする。	

現像剤Y

g

N-メチルー p-アミノフェノールサルファイト	2.0
亜硫酸ナトリウム（乾燥）	90.0
ヒドロキノン	8.0
炭酸ナトリウム-水和物	52.5
臭化カリウム	5.0
ヨウ化カリウム	0.5
水で1ℓにする。	

高アスペクト比平板状粒子内部潜像形成ハロゲン化銀乳剤は、活性ゼラチンによつて化学増感することができる。これらはティー・エイチ・ジェームス (T.H.James)、The Theory of the Photographic Process, 4th Ed. に記載されている。またはいおう、セレン、テルル、金、白金、パラジウム、イリジウム、オスミウム、ロジウム、レニウム、またはりん2の増感剤またはこれらの増感剤の組合わせを使用してpAg5～10、pH 5～8及び温度30～80°Cで増感する。これは Research Disclosure, Vol.120, April 1974, Item12008, Research Disclosure, Vol.134, June1975, Item13452及び米国特許第1623499号、同第1673522号、同第2399083号、同第2642361号、同第3297447号、同第3297446号、及び英国特許第1315755号、及び米国特許第3772031号、同第3761267号、同第

3857711号、同第3565633号、同第3901714号、同第3904415号、及び英国特許第1396696号に説明されている。化学増感は米国特許第2642361号に記載するように、チオシアネート化合物の存在で任意に行なうこともでき、米国特許第2521926号、同第3021215号、同第4054457号に開示されている型の化合物を含むいおうの存在で行なうこともできる。仕上げ(すなわち化学増感)変成剤の存在で化学増感することができる。これらの変成剤は、化学増感中に存在すると、かぶりを抑制し、感度を増加させる化合物として知られているものであり、例えばアザインデン、アザビリダジン、アザビリミジン、ベンゾピアゾリウム塩、及び1つ以上の複素環核を有する増感剤である。仕上げ変成剤の例としては米国特許第2131038号、同第3411914号、同第3554757号、同第3531号、同第3901714号、及びカナダ特許第778723号並びに、ダフイン(Duffin) Photographic Emulsion Chemistry, Focal Press(1966)、New York, pp.138-143に記載されている。これに加えてまたはこれのかわりに乳剤を還元増感することができる。例えば米国特許第3891446号、同第3984249号に記載するように水素と共にpAgを(例えば5未満と)低くし、及び/またはpHを(例えば8より多く)高くして処理することによって行なう。または塩化第一すず、二酸化チオウレア、ポリアミン及びアミンボランのような還元剤の使用によって行なう。これは、米国特許第2983609号、Research Disclosure, Vol.136, August 1975、Item13654及び米国特許第2518698号、同第2739060号、同第2743182号、同第2743183号、同第3026203号及び同第3361564号に説明されている。表面下の増感を含む表面化学増感は米国特許第3917485号及び同第3966476号に記載するように実施することが推奨される。

アスペクト比の高い平板状粒子ハロゲン化銀乳剤は分光増感される。アスペクト比の高い平板状粒子乳剤を、最大吸収が青及びマイナスイオンすなわち可視スペクトルの緑及び赤の部分に存在する分光増感色素と共に使用することができる。さらに特殊な応用においては、分光増感色素は可視スペクトル領域を超えてスペクトル感

応性を改良するために使用することができる、例えば赤外吸収分光増感剤を使用することができる。

アスペクト比の高い平板状粒子ハロゲン化銀乳剤は種々なクラスの色素で分光増感することができる、これらの色素はポリメチン色素クラス、このクラスはシアニン、メロシアニン、シアニン及びメロシアニンの錯体(すなわち、トリ、テトラ及びポリ核シアニン及びメロシアニン)、オキシノール、ヘミオキシノール、ステリル、メロスチリル及びストレプトシアニンを含む。

シアニン系分光増感色素はメチン結合によって2つの塩基性複素環核を結合して作られたものであつて、キノリニウム、ビリジニウム、イソキノリニウム、3H-インドリウム、ベンズ[e]インドリウム、オキサリウム、オキサゾリニウム、チアゾリウム、チアゾリニウム、セレンアゾリウム、セレンアゾリニウム、イミダゾリウム、イミダゾリニウム、ベンゾオキサゾリウム、ベンゾチアゾリウム、ベンゾセレンアゾリウム、ベンズイミダゾリウム、ナフトオキサゾリウム、ナフトチアゾリウム、ナフトセレンアゾリウム、ジハイドロナフトチアゾリウム、ビリリウム及びイミダゾピラジニウム四級塩などからの誘導体である。

メロシアニン分光増感色素はメチン結合によって結合されたシアニン色素型の塩基性複素環核及び酸性核を結合したもので、この酸性核は例えばバルビツール酸、2-チオバルビツール酸、ロダニン、ヒダントイン、2-チオヒダントイン、4-チオヒダントイン、2-ピラゾリン-5-オン、2-イソオキサゾリン-5-オン、インダン-1, 3-ジオン、シクロヘキサン-1, 3-ジオン、1, 3-ジオキササン-4, 6-ジオン、ペラゾリン-3, 5-ジオン、ベンター2, 4-ジオン、アルキルスルフォニルアセトニトリル、マロニトリル、イソキノリン-4-オン及びクロマン-2, 4-ジオンなどの誘導体である。

1つ以上の分光増感色素を使用することができる。可視スペクトルの領域にわたる波長に増感最大を有する色素であつて多くの種類の分光増感曲線を有する色素が知られている。色素の

選択及び相対的な割合は増感しようとするスペクトル範囲及び分光増感曲線の所望の形に応じて選択する。分光感度曲線が重なりあっている色素は重なり領域における各波長において感度が個々の色素の感度の合計にほぼ等しい曲線を組合わせてえがくことが多い。このようにして極大感度が異なる色素を組合わせて使用し、個々の色素の増感極大の間に極大値を有する分光感度曲線を得ることができる。

分光増感色素の組合わせを使用して超増感、すなわちあるスペクトル領域において1つの色素のみのどの濃度から得られる分光増感または色素の付加的な効果から得られる分光増感よりも大きい分光増感を得ることができる。超増感 は分光増感色素及び他の添加物例えば安定剤、かぶり防止剤、現像促進剤、または現像抑制剤、波覆剤、増白剤、及び帯電防止剤のような他の添加剤と選択的に組合わせて達成することができる。超増感を行なうことができる化合物とともにいくつかの反応機構もあつて、これらはギルマン (Gilman)、“Review of the Mechanisms of Supersensitization”、Photographic Science and Engineering、Vol.18、1974、pp.418-430に議論されている。

分光増感色素はまたは他の態様で乳剤に影響を与える。分光増感色素はかぶり防止剤または安定剤、現像促進剤または抑制剤及びハロゲン受容体または電子受容体としても作用する。これらは米国特許第2131038号及び同第3930860号に開示されている。

臭化銀または臭ヨウ化銀の固有の青感度は通常当業界において青色を記録露光することを意図した乳剤層にもとづくが、その主要な吸収が乳剤が固有感度を有するスペクトル領域にある時でさえ分光増感剤を使用することによつて顕著な利益を得ることができる。例えば青色分光増感色素を使用することによつて利益が得られることが特に認識されている。発明の乳剤がアスペクト比の高い平板状粒子臭化銀及び臭化よう化銀の乳剤である時でさえ、青色分光増感色素を使用することによつて感度の増加を行なうことができる。本発明の乳剤を固有感度領域において露光しようとする時は、平板状粒子の厚みを0.50マイクロメートルまで増加させること

によつて感度における利益を得ることができる。

アスペクト比の高い平板状粒子臭化銀及び臭ヨウ化銀乳剤のために有用な青色分光増感色素は分光増感剤をつくるとして知られている色素のクラスから選択することができる。ポリメチン色素例えばシアニン、メロシヤニン、ヘミシアニン、ヘミオキソノール及びメロスチリルなどが好ましい青色分光増感剤である。一般に有用な青色分光増感剤は吸収特性すなわち色相によつてこれらの色素クラスの中から選択することができる。しかし一般的な構造上の相関関係は有用な青色増感剤を選択する時の指針として役立つ。一般にメチン鎖が短いと、増感極大の波長が短い。核もまた吸収に影響を与える。核に融合環を加えると吸収波長を長くする効果がある。置換体はまた吸収特性を変化させることができる。

ハロゲン化銀乳剤を増感するために有用な分光増感色素は *Research Disclosure*、Vol.176、December 1978、Item 17643、Section III に記載されている。

通常量の色素を使用して非平板状またはアスペクト比の低い平板状ハロゲン化銀粒子を含む乳剤層を分光増感することができる。本発明の利益を十分に実現するために、アスペクト比の高い平板状粒子乳剤の粒子表面に最適量の分光増感色素を吸着させることが好ましい。すなわち可能な露光条件のもとで粒子から得られる最大の写真感度の少なくとも60%を実現するのに十分な量において加える。使用する色素の量は特定の色素または色素の組合わせ及び粒子のアスペクト比及びサイズと共に変化する。写真業界で知られているように、表面増感ハロゲン化銀粒子の表面の利用できる表面積全体の単層の約25-100%またはそれ以上をなすように有機色素で被覆することによつて最適分光増感が得られる。これは例えばウェット (West) 等、“The Adsorption of Sensitizing Dyes in Photographic Emulsions”、*Journal of Phys. Chem.*、Vol.56、p.1065、1952；スペンス (SPence) 等、*Physical and Colloid Chemistry*、Vol.56、No. 6、June 1948、pp.1090-1103；及び米国特許第3979213号に開

示されている。最適の色素濃度の水準はMees、Theory of the Photographic Process、1942、Macmillan pp.1067-1069によつて教示された方法によつて選ぶことができる。

分光増感は、以前から有用であることが知られている乳剤製造の任意の段階において行うことができる。最も一般的には、分光増感は化学増感の完結に続く段階において行う。しかしながら、これに代つて、米国特許第3628960号及び第4225666号に示されているごとく、分光増感を化学増感と同時に行うことができ、化学増感に完結に先立つて行うことができ、又、ハロゲン化銀粒子の沈澱に先立つて開始することとすることができる。米国特許第4225666号に示されているごとく、分光増感色素の乳剤への組み入れを分散して、分光増感色素の一部は化学増感に先立つて存在せしめ、そして残部を化学増感の後に導入することができる。米国特許第4225666号とは異り、ハロゲン化銀の80%が沈澱した後に分光増感色素を乳剤に加えることが推奨される。増感は、化学増感及び／又は分光増感中、又はこの循環中に、pAgを調整することにより増強することができる。pAg調整の特定の例はResearch Disclosvre, Vol181, 1979年5月、Item18155に示されている。

全く意外にも、高いアスペクト比を有する平板状粒子ハロゲン化銀乳剤は、化学増感又は分光増感した場合、以前から板状粒子ハロゲン化銀乳剤の使用において認められてる場合、及び以前から感度-粒状度関係が最も高いとして知られているハロゲン化銀乳剤の使用において認められているのに比べて良好な感度-粒状度関係を示すことが見出された。マイナス青色（赤色及び／又は緑色）分光増感色素を使用することにより最良の結果が得られる。

これらすべての利点を実現するために、この発明の乳剤は、一般に行われている製造法に従つて、化学的及び分光的に、最適に増感することが必須ではないが好ましい。すなわち、増感分光領域において、可能な使用条件及び処理条件のもとで、粒子により達成される最大log感度の60%以上の感度を達成するものであることが好ましい。ここでlog感度は $100(1 - \log E)$

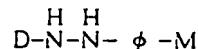
として定義され、ここでEは最大濃度より0.1だけ低い濃度においてメートル・キヤンドル・秒にて測定される。一旦乳剤のハロゲン化銀粒子の特色を決定し、その後の製品分析及び性能評価によつて、他の製造者の対応する商品との関連で、製品の乳剤層が化学的及び分光的に最適に増感しているか否かを決定することができる。

(E) 核形成剤

この発明の高アスペクト比平板状粒子内部潜像形成乳剤には、処理における直接ポジ像の形成を促進するために核形成剤を導入する。核形成剤は処理中に乳剤に導入することもできるが、通常塗布に先立つて、写真要素の製造中に導入するのが好ましい。これにより、核形成剤の必要量が減少する。核形成剤の必要量は又、写真要素中での核形成剤の移動度を限定することによつても減少せしめることができる。少なくともある程度安定化機能を発揮する大きな有機置換基が一般に使用される。ハロゲン化銀の表面への吸着を促進する1個又はそれより多くの基を含有する核形成剤は、非常に低濃度において効果的であることが見出されている。

この発明の実施において使用するための核形成剤の一般的クラスとしては、芳香族ヒドラジド類が好ましい。特に好ましい芳香族ヒドラジド類は、芳香族核が、移動度を制限し、そして、好ましくはハロゲン化銀粒子表面へのヒドラジドの吸着を促進する1個又はそれより多くの基によつて置換されているものである。さらに具体的には、好ましいヒドラジドは次の式(I)

(I)



(式中、Dはアシル基であり； ϕ はフェニル基又は（例えば、ハロゲン、アルキル、又はアルコキシにより置換されたフェニル基であり；そして、

Mは吸着促進部分のごとき、移動度を制限する部分である。)に含まれるものである。

フェニルヒドラジドの特に好ましいクラスは次の式(II)

$$\begin{array}{ccccccc} \text{O} & \text{H} & \text{H} & & \text{R}^2 & \text{S} & \text{R}^3 \\ \parallel & & & & | & \parallel & / \\ \text{R}-\text{C}-\text{N}-\text{N}-\text{R}^1 & - & \text{N}-\text{C}-\text{N} & & & & \backslash \\ & & & & & & \text{R}^4 \end{array}$$

式(Ⅱ)のRにより示されるごとく、好ましいアシルヒドラジノフェニルチオ尿素は、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、炭素原子約7個以下のこれらの酸の高級同族体を含む非環状カルボン酸の1つのごときカルボン酸残基であるアシル基、ハロゲン、アルコキシ基、フェニル基及びこれらと均等な置換誘導体を含有する。好ましい形態においては、アシル基は炭素原子1~5個を有する非置換非環状脂肪族カル

一つの場合として、 R^2 は非置換ベンジル基又は置換されたそれと同等の基、例えばアルキル基、ハロゲン又はアルコキシ基で置換されたベンジル基を表わす。好ましい形態においては、ベンジル基への置換基には好ましくは6個以下の炭素原子、最も好ましくは4個以下の炭素原子が含まれる。ベンジル基への置換基はパラ置換基であることが好ましい。特に好ましいベンジル基は、置換されていないベンジル基、

4 位がハロゲンで置換されたベンジル基、4 位がメトキシ基で置換されたベンジル基、及び 4 位がメチル基で置換されたベンジル基である。前記以外の特に好ましい形態においては R^3 は水素を表わす。

さらに式 (II) に関し、 R^3 及び R^4 はそれぞれ独立に種々の形態をとりうる事が明らかである。特に有用な形態の 1 つは、アルキル基、もしくはハロアルキル基、アルコキシアルキル基、フェニルアルキル基のごとき置換されたアルキル基、又は炭素原子を合計 18 個以下、好ましくは 12 個以下有する前記と均等な基である。特に R^3 及び R^4 は、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基又は 18 個以下の炭素原子を有する高級同族基；これらの基のフルオロ置換、クロロ置換又はヨウド置換誘導体；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基又はこれらの高級同族アルコキシ置換誘導体であつて炭素原子の合計が必然的に 2 個以上であり、18 個以下であるもの；及び、これらのフェニル置換誘導体であつて、炭素原子の合計がベンジル基の場合のように必然的に 7 個以上であり、約 18 個以下のもの；の形態を取りうる。特に好ましい形態において、 R^3 及び R^4 は各場合においてアルキル部分の炭素原子数が 1 ～ 6 個であるアルキル置換基又はフェニルアルキル置換基の形態を取ることができる。

酸の非環状脂肪族及び芳香族の形態に加えて、 R^3 及び R^4 は又、3 ～ 10 個の炭素原子を有するシクロアルキル置換基のごとき環状脂肪置換基の形態をとることもできる。シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基、シクロオクチル基、シクロデシル基、並びに、ボルニル基及びイソボルニル基のごとき架橋された環状変形基を使用することができる。シクロヘキシル基が好ましいシクロアルキル置換基である。アルコキシ基、シアノ基、ハロゲン基及びこれらと均等な基で置換されたシクロアルキル置換基を使用することができる。

R^3 及び R^4 はさらに、フェニル基又はナフチル基（すなわち、1-ナフチル基もしくは

2-ナフチル基）、あるいはこれらと均等な芳香族基、例えば 1-、2-もしくは 9-アンスリル基のごとき芳香族置換基であつてもよい。式 (II) において示したごとく、 R^3 及び R^4 は、電子供与的又は電子吸引的のいずれかであるフェニル核の形態をとることができるが、非常に吸電子的なフェニル核は粗悪な核形成剤を構成する場合がある。

特定のフェニル核の電子吸引性及び電子供与性はハメットのシグマ値に関連させて評価することができる。フェニル核に、ハメットのシグマ値から誘導される電子吸引性〔これはフェニル核の置換基のハメットのシグマ値（すなわちフェニル基が置換基を有するとすればその置換基のハメットのシグマ値）の代数和である〕を適用することができる。例えば、フェニル基のフェニル環のある置換基のハメットのシグマ値は文献からそれぞれの置換基の既知のハメットのシグマ値を求め、その代数和を求めることにより決定することができる。電子吸引的置換基には正のシグマ値が与えられ、電子供与的置換基には負のシグマ値が与えられる。

例えば、メタ-シグマ値及びパラ-シグマ値、並びにその決定方法が、ゼイ・ハイン (J. Hini) 「Physical Organic Chemistry」第 2 刷、第 87 頁、1962 年発行；エイチ・バンベツカム (H. VanBekum)、ピー・イー・ベルカダ (P.E. Verkade) 及びビー・エム・ウェプスター (B.M. Wepster) 「Rec. Trav. Chim.」第 78 巻、第 815 頁、1959 年発行；ピー・アール・ウェルス (P.R. Wells) 「Chem. Revs.」第 63 巻、第 171 頁、1963 年発行；エイチ・エイチ・ジェフエ (H.H. Jeffe) 「Chem. Revs.」第 53 巻、第 191 頁、1953 年発行；エム・ゼイ・エス・デワール (M.J.S. Dewar) 及びビー・ゼイ・グリスダール (P.J. Grisdale) 「Amer. Chem. Soc.」第 84 巻、第 3548 頁、1962 年発行；並びに、バーリン (Barlin) 及びペリン (Perrin) 「Quart. Revs.」第 20 巻、第 75 頁、1966 年発行；に記載されている。この発明のためには、フェニル環のオルト置換基に発表されているパラ-シグマ値を適用することができる。

R^3 及び R^4 は、ハメットのシグマ値から誘導された電子吸引性が +0.50 より大でない

R^5 は、水素、アルキル基、 $-N \begin{smallmatrix} R^5 \\ R^6 \end{smallmatrix}$ 、又は

アルコキシ置換基であり、

Zは、シアニン色素に見られる種類の塩基性複素環を構成するのに必要な非金属原子を表わし、

n及びdは、それぞれ独立に、整数1及び2から選ばれ、

R^5 及び R^6 は、それぞれ独立に、水素、アルキル基、フェニル基、アルキルフェニル基、及びフェニルアルキル基から選ばれ、そして、

それぞれの場合においてアルキル部分は1～6個の炭素原子を含む、)

で示される場合に構成される。

Q^1 に該当する式(V)により、 Q^1 に該当する式(IV)における前記の核メチン置換形に対応する複素環チオアミド核が供される。特に好

ましい形態において、複素環チオアミド核は、

メチン置換2-チオヒダントイン核、ローダミン核、イソローダミン核又は2-チオ-2, 4-

オキサゾリジンジオン核であることが好ましい。式(V)の複素環チオアミド核は、直接

に又は中間にメチン結合を介して、シアニン色素において使用されるタイプの塩基性複素環核

又は置換されたベンジリデン核によつて置換される。Zは、好ましくは、シアニン色素に見出

されるタイプの、炭素、窒素、酸素、硫黄、及びセレンからなる類から選ばれた環形成原子を

有する塩基性5-又は6-員複素環核を構成するのに必要な非金属原子を表わす。

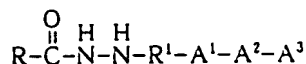
N-(アシルヒドラジノフェニル)チオアミド核形成剤及びその合成方法は、米国特許第

4080207号にさらに詳細に開示されている。

フェニルヒドラジド核形成剤の前記以外の好ましいクラスは、チアゾール置換フェニルヒドラジド核形成剤である。さらに詳しくは、好ま

しいチアゾール置換フェニルヒドラジド核形成剤は、次の式(VI)

(VI)



5

10

15

20

25

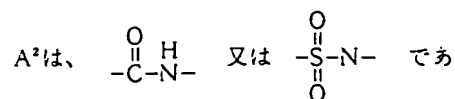
30

35

40

(式中、R及び R^1 は式(II)において定義したものであり、

A^1 は、アルキレン又はオキシアルキレンであり、



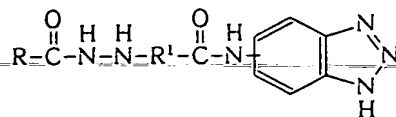
り、そして

A^3 は、チアゾリル核又はベンゾトリアゾリル核であり、アルキル部分及びアルキレン部分は、それぞれの場合において、1～6個の炭素原子を含む)

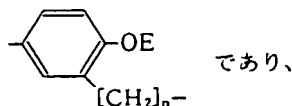
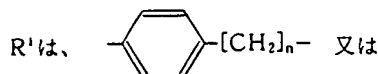
で示されるものである。

さらに又、特に好ましいチアゾール置換フェニルヒドラジド核形成剤には、次の式(VII)

(VII)



(式中、Rは水素又はメチル基であり、



nは、1～4の整数であり、そして、

Eは、炭素原子1～4個から成るアルキル基である、)

で示されるものがある。

チアゾール置換フェニルヒドラジド核形成剤及びその合成については、米国特許第4278748

号に開示されている。いく分広い範囲の吸着促進基を有する、相応する核形成剤が対応する英

国特許出願第2011391A号に開示されている。

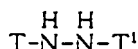
式(II)、(III)、及び(VI)で示される芳香族ヒドラジドは、それぞれ吸着促進置換基を含有する。多くの場合、これらの芳香族ヒドラジドを、特にハロゲン化銀粒子表面への吸着の促進を意図した置換基を含有しない追加のヒドラ

41

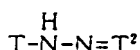
ジド又はヒドラゾンと組合わせて使用するのが好ましい。しかしながら、このようなヒドラジド又はヒドラゾンには、写真要素中に導入した場合に移動度を低下せしめる基を、しばしば含有せしめる。これらのヒドラジド又はヒドラゾン⁵は、所望であれば唯一の核形成剤として使用することもできる。

このようなヒドラジド及びヒドラゾンには、次の式 (VII) 及び (IX)

(VII)



(IX)

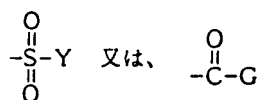


(式中、Tは、置換されたアリール基を含むアリール基、

T¹は、アシル基、

T²は、アルキリデン基であつて、これには置換されたアルキリデン基も含む、)

で示されるものが含まれる。置換基Tとしての典型的なアリール基は構造M-T³-を有し、ここでT³はアリール基(例えば、フェニル基、²⁵1-ナフチル基、及び2-ナフチル基)であり、そしてMは水素、ヒドロキシ基、アミノ基、アルキル基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、複素環アミノ基(複素環部分を含むアミノ基)、カルコキシ基、アリールオキシ基、³⁰アシルオキシ基、アリールカルボンアミド基、アルキルカルボンアミド基、複素環カルボンアミド基(複素環部分を有するカルボンアミド基)、アリールスルホンアミド基、アルキルスルホンアミド基、及び複素環スルホンアミド基³⁵(複素環部分を含むスルホンアミド基)のごとき置換基でありうる。置換基T¹としての典型的なアシル基は、次の式

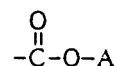


(式中、Yは、アルキル基、アリール基、及び複素環基のごとき置換基であつてもよく、そし

42

て、

Gは、水素又はYと同じ置換基であつてもよく、さらに、次の構造



(式中、Aはアルキル基、アリール基、又は複素環基である、)

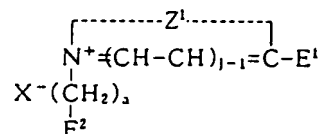
を有する基であつてオキサリル基を構成してもよい。)で示される。

置換基T²としての典型的なアルキリデン基は構造式=CH-Dを有し、ここで、Dは水素原子、又はアルキル基、アリール基、及び複素環基のごとき基であつてよい。上記のヒドラジド及びヒドラゾンの典形式なアリール置換基には、フェニル基、ナフチル基及びジフェニル基が含まれる。上記のヒドラジド及びヒドラゾンの典型的な複素環置換基には、アゾール、アジン、フラン、チオフェン、キノリン、及びピラゾールが含まれる。上記のヒドラジド及びヒドラゾンの典型的なアルキル置換基(又はアルキリデン置換基)は、メチル基、エチル基、イソプロピル基、n-プロピル基、イソブチル基、n-ブチル基、t-ブチル基、アミル基、n-オクチル基、n-デシル基、n-ドデシル基、n-オクタデシル基、n-エイコシル基、及びn-ドコシル基を含み、炭素原子1~22個を有する。

式(VII)及び(XI)で示したヒドラジド及びヒドラゾン、並びにその合成については、米国特許第3227552号に開示されている。

この発明の実施において使用するための核形成剤の第2の好ましい一般的クラスは、N-置換シクロ第四アンモニウム塩である。この塩の特に好ましいスペイシスは次の式(X)

(X)



(式中、Z¹は、炭素、窒素、酸素、硫黄、及びセレンの中から選ばれた複素環を構成する追加の原子と共に第四窒素原子を含有する5~6個

43

の原子からなる複素環を含む核を構成するのに必要な原子を表わし、

j は、1～2の正の整数を表わし；

a は、2～6の正の整数を表わし；

X は、酸陰イオンを表わし；

E' は、(a)ホルミル基、(b)次の構造



(式中、L¹及びL²が別個の場合には、それぞれがアルキル基及びアルキルチオ基から選ばれた員を表わし、

両者が一緒になる場合には、環状オキシアセタール、及び複素環アセタール環中に5～6個の原子を有する環状チオアセタールから選ばれた環状基を構成するのに必要な原子を表わす、)を有する基、並びに(c)1-ヒドラゾノアルキル基から選ばれた員を表わし；そして、

E' は、水素原子、アルキル基、アラルキル基、アルキルチオ基、又は置換されたアリール基を含むフェニル基及びナフチル基のごときアリール基を表わす、)

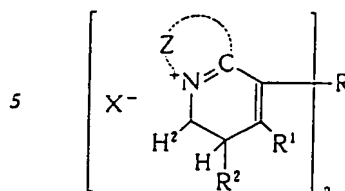
で示される。

式(X)のN-置換環状第四アンモニウム塩核形成剤及びその合成については、米国特許第3615615号及び3759901号に開示されている。変形構造において、E' は、式(X)により表わされること置き換された複素環核2個と結合している炭素原子数2～4の二価アルキレン基であつてもよい。このような核形成剤及びその合成については米国特許第3734738号に開示されている。

他の変形構造においては、複素環の第四窒素原子の置換基は、それ自体、複素環と共に縮合環を形成してもよい。このような核形成剤は、第四窒素原子を含有する1, 2-ジヒドロ芳香族複素環核を含んでなるジヒドロ芳香族第四塩で例示される。特に有利な1, 2-ジヒドロ芳香族核には、1, 2-ジヒドロピリジニウム核のごとき核が含まれる。特に好ましいジヒドロ芳香族第四塩核形成剤には、次の式(XI)

44

(XI)



(式中、Zは、炭素、窒素、酸素、硫黄、又はセレンから選ばれた複素環を構成する追加の原子と共に第四窒素原子を含有する5～6原子の複素環を含む核を構成するのに必要な非金属原子を表わし；

n は、1～2の正の整数表わし；

n が1の場合には、Rは水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、及びカルバミド基から成る群から選ばれた員を表わし、そして、

n が2の場合には、Rは炭素原子1～4個を有するアルキレン基を表わし；

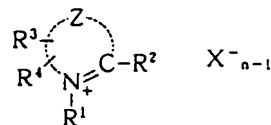
R¹及びR²のそれぞれは、水素原子、アルキル基、アリール基から成る群から選ばれた員を表わし；そして

X⁻は陰イオンを表わす、)

で表わされるものが含まれる。

N-置換シクロ第四アンモニウム塩核形成剤の特に好ましいクラスは、1個又はそれより多くのアルキル置換基を含有するものである。このような核形成剤には、次の式(XII)

(XII)



(式中、Zは5-又は6-員複素環核を構成するのに必要な原子団を表わし、

R¹は、脂肪族基を表わし、

R²は、水素原子又は脂肪族基を表わし、

R³及びR⁴(これらは同一の場合もあり異なる場合もある)は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、アルコキシ基、ヒドロキシ基、又は芳香族基を表わし、

R¹、R²、R³及びR⁴の内の少なくとも1つ

45

は、プロパルギル基、ブチニル基、又はプロパルギル基もしくはブチニル基を含有する置換基であり、

X^- は、陰イオンを表わし、

n は、1又は2であつて、 n が1の場合は化合物は内部塩を構成する、) 5
により一般構造的定義が与えられる化合物が含まれる。

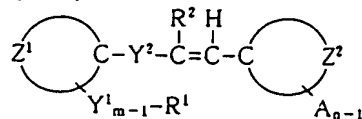
このようなアルキニル置換シクロ第四アンモニウム塩核形成剤及びその合成については米国 10
特許第4115122号に例示されている。

特定の核形成剤の選択は種々の因子に影響される。前に引用した米国特許第4080207号の核形成剤は、非常に低濃度において有効なので、多くの用途において特に有用である。核形成剤 15
の最低濃度が銀1モルに対して0.1mgであり、銀1モルに対して0.5mg以上であることが好ましく、銀1モルに対して1mg以上であるのが最適であることが、米国特許第4080207号に開示されている。米国特許第4080207号の核形成剤 20
は、感度ロスが少なく、そしてある場合には、処理温度を高くすることによって感度を高めることができるという点で特に有利である。米国特許第4080207号の核形成剤を米国特許第3227552号のそれと組合わせて使用することにより、処理温度の変化に伴う感度の変化を最小にすることができる。 25

芳香族ヒドラジド核形成剤は一般に、pH13より高い値で代表される比較的高レベルのpHにおいて処理することを意図した写真要素に使用するのに好都合である。アルキニル置換シクロ第四アンモニウム塩核形成剤は、pH13以下で処理する場合に特に有用である。米国特許第4115112号には、pH10~13の範囲、好ましくはpH11~12.5の範囲で処理する場合に有用な、これらの核形成剤が示唆されている。 35

前記の核形成剤に加えて、約10~13の範囲のpHレベルにおいて有用な前記以外の核形成剤が知られている。1個又はそれより多くのアルキニル置換基を含有することができるN-置換シクロ第四アンモニウム塩核形成剤は、13未満のpHで処理する場合に有用な核形成剤のクラスの1例である。このような核形成剤は、次の式 (X III) 40

(X III)



(式中、 Z^1 は、炭素原子6~10個の芳香族炭素環核を構成する原子を表わし；

Y^1 及び Y^2 は、それぞれ独立に、二価酸素原子、二価硫黄原子、及び $-N-R^3$ の中から選ばれ；

Z^2 は、シアニン色素において見出されるタイプの複素環核を構成する原子を表わし；

A は、吸着促進部分であり；

m 及び n は、1又は2であり；そして

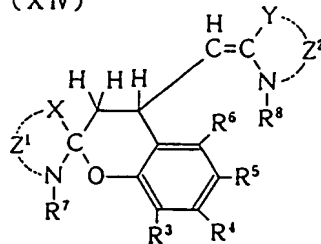
R^1 、 R^2 及び R^3 はそれぞれ独立に水素、アルキル基、アリール基、アルカリール基及びアラールキル基から成る群から選ばれ、そしてさらに、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立にアシル基、アルケニル基及びアルキニル基から成る群から選ばれる場合もあり、そこで、脂肪族部分は5個以下の炭素原子を含み、芳香族部分は6~10個の炭素原子を含む、)

で示される。これらの核形成剤を使用する場合の好ましい処理pHは10.2~12.0の範囲である。

式 (X III) により表わされるタイプの核形成剤及びその合成については、米国特許第4306016号に開示されている。

pH範囲10~13、好ましくは10.2~12において有効な核形成剤の他のクラスは、サリチルアルデヒドと1個以上の複素環アンモニウム塩とのジヒドロスピロビランビスー縮合生成物である。好ましい形態において、このような核形成剤は次の式 (X IV)

(X IV)



(式中、 X 及び Y は、それぞれ独立に、硫黄原

子、セレン原子又は $-C(R^1R^2)-$ 基を表わし、

ここで、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に炭素原子数1～5個のアルキル基、又は一緒になつて炭素原子数4又は5個のアルキレン基を表わし；

R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 は各々水素、ヒドロキシ基、又は炭素原子数1～5個の低級アルキル基もしくはアルコキシ基を表わし；

Z^1 及び Z^2 はそれぞれ、シアニン色素において見られるタイプの窒素含有複素環核を構成する非金属原子を表わし；そして、

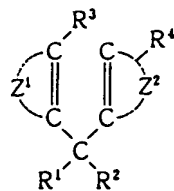
R^1 及び R^2 はそれぞれ、シアニン色素において見られるタイプの環窒素置換基を表わす、)で示される。

好ましい形態において、 Z^1 及び Z^2 はそれぞれ、好ましくは1個以上のベンゼン環と縮合して、環構造中に炭素原子、1個の窒素原子、そして場合によつては硫黄原子又はセレン原子を含有する5-又は6-員環を構成する。

式(XIV)に示されたタイプの核形成剤及びその合成については米国特許第4306017号に開示されている。

PH範囲10～13、好ましくは10.2～12において有効な核形成剤の前記以外の種類は、ジフェニルメタン核形成剤である。このような核形成剤は次の式(XV)

(XV)



(式中、 Z^1 及び Z^2 はフェニル核を構成する原子を表わし；

R^1 は、水素又は炭素原子数1～6個のアルキル基を表わし；そして、

R^2 、 R^3 、及び R^4 は、それぞれ独立に、水素、ハロゲン、アルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリール基、アルカリール基及びアラキル基の中から選ばれ、あるいは又、 R^3 と R^4 は一緒になつて共有結合、二価カルコゲン

結合、又は $\begin{matrix} -C- \\ | \quad | \\ R^1 \quad R^2 \end{matrix}$ から選ばれ、ここで、

各アルキル部分は炭素原子1～6個を含有し、各アリール部分は炭素原子6～10個を含有する、)

により示される。

式(XV)により表わされるタイプの核形成剤及びその合成については、米国特許第4315986号に開示されている。

F 銀像

上述のように沈着生成方法によつて一旦高アスペクト比平板状粒子乳剤を生成せしめ、洗浄し、増感したならば、前記核形成剤及び常用される写真用添加剤を配合することによりそれらの調製を完了することができる。そして、これらは銀像を生成すべき写真応用分野、例えば、通常の黑白写真に応用することができる。

本発明に係る乳剤を用いて銀像を形成することを意図せる写真要素は、処理の間に追加の硬膜剤を配合する必要がない程度に十分硬膜化することができる。この硬膜化し且つ処理せるが非平板状または低アスペクト比平板状粒子乳剤を用いた写真要素と比較して銀被覆力を増大することができる。特に、黑白写真要素の高アスペクト比平板状粒子乳剤層およびその他の親水性コロイド層を、それらの層の膨潤度が200%未満に低減するに十分な程度硬膜化することができる。ここで、膨潤度%は、(a)写真要素を38℃および相対湿度50%において3日間維持し、(b)層の厚さを測定し、(c)写真要素を20℃の蒸留水中に3分間浸漬し、次いで(d)層の厚さ変化を測定することにより決定される。銀像の形成を意図せる写真要素を処理液中に硬膜剤を配合する必要がない程度に硬膜化することは特に望ましいけれども、本発明に係る乳剤の硬膜化の程度はいかなる常用される水準であつてもよい。さらに、処理液中に硬膜剤を配合することも可能であり、このことは、特にラジオグラフィー材料の処理に關してではあるが、例えば、Research Disclosure, 184巻、1979年8月、Item 18431, Paragraph Kに記載されている。

代表的な配合硬膜剤(前硬膜剤)はResearch Disclosure, 176巻、1978年12月、

Item17643、Section Xに記載されている。

Research Disclosure、176巻、1978年12月、Item17643、Paragraph VIに記載されるように、安定剤、カブリ防止剤、キंक防止剤、潜像安定剤および同様な添加剤をコーティング前に乳剤及び隣接層に混入することにより、ネガ型乳剤コーティングにおける最小濃度（即ちカブリ）を増大し、または直接ポジ型乳剤コーティングにおける最小濃度を増大し、もしくは最大濃度を低減せしめる不安定性から解放することができる。C.E.K.メーズ（Mees）、The Theory of the Photographic Process、第2版、マクミラン、1954、pp.677-680に記載されるように、乳剤に有効なカブリ防止剤の多くはまた現像剤に配合することができ、また2、3の一般的な見出しのもとに分類することができる。

米国特許第2497917号に開示されているごとく、いくつかの適用において、直接ポジ型乳剤をある種のカブリ防止剤の存在下で処理する場合、改良された結果が得られる。このタイプの典型的且つ有用なカブリ防止剤にはベンゾトリアゾール、5-メチルベンゾトリアゾール、及び5-エチルベンゾトリアゾールのごときベンゾトリアゾール；5-ニトロベンズイミダゾールのごときベンズイミダゾール；5-ニトロベンゾチアゾール及び5-メチルベンゾチアゾールのごときベンゾチアゾール；1-メチル-2-テトラゾリン-5-チオンのごとき複素環チオン；2、4-ジメチルアミノ-6-クロロ-5-トリアジンのごときトリアジン；エチルベンゾキサゾールのごときベンゾキサゾール；並びに2、5-ジメチルピロールのごときピロールが含まれる。

ある態様において、要素を上記カブリ防止剤の高レベルの存在下で処理する場合に良好な結果が得られる。ベンゾチアゾールのごときカブリ防止剤を使用する場合においては、処理液が5 g/l以下、好ましくは1-3 g/l含有する場合に良好な結果が得られる。又このカブリ防止剤を写真要素中に導入する場合には、銀1モル当たり1000mg以下好ましくは100-500mg使用する。増感剤、硬膜剤、並びにカブリ防止剤及び安定剤の他に種々の他の常用される写真用

添加剤を存在せしめることができる。使用する添加剤の具体的な選出は写真利用分野における特性に依存し、当業者ならば容易に達成し得る。種々の有用な添加剤はResearch Disclosure、176巻、1978年12月、Item17643に記載されている。同文献Item17643、Paragraph Vに記載されるように螢光増白剤を配合することができる。また、同文献Paragraph VIIIに記載される如く、本発明に係る乳剤および写真要素の別々の層中に吸収性及び散乱性物質を用いることができる。また、Paragraph XIに記載される如く、コーティング助剤およびParagraph XIIに記載される如く可塑剤および滑剤を存在せしめることができる。Paragraph XIIIに記載されるように帯電防止層を存在せしめることができる。添加物の添加方法はParagraph XIVに記載されている。Paragraph XVIに記載されるように醗酵剤を配合することができる。所望ならば、Paragraph XXおよびParagraph XXIに記載されるように現像剤および現像変性剤を配合することができる。この発明に係る乳剤を含む写真要素をラジオグラフィー分野で利用する場合にはラジオグラフィー要素の乳剤およびその他の層を上引用せるResearch Disclosure、Item18431に具体的に記載されていかなる形態とすることもできる。本発明に係る乳剤並びに写真要素中に他の常用されるハロゲン化銀乳剤層、中間層、オーバーコートおよび下塗層を存在せしめる場合これらはResearch Disclosure、176巻、1978年12月、Item17643、Paragraph XVに記載される如くコーティングし、乾燥することができる。

この発明の高アスペクト比平板状粒子内部潜像形成乳剤は、特定の乳剤層の要件を満たすように相互に組合わせて又は常用の乳剤と組合わせて使用することができる。例えば、この明細書に記載した、平均粒子直径の異なる2種類以上の乳剤を配合することができる。同じような粒子サイズ分布を有する内部潜像形成粒子を配合することにより、異なる粒子群間における添加剤の移動を最少にすることができる。同様の粒子サイズ分布を有する別々の乳剤を組合わせて使用する場合にはその実施は、表面増感レベ

ルの相違、吸着された核形成剤に関する差異、又は内部増感剤の比率の相違により区別することができる(米国特許第4035185号に教唆されている)。20%未満の変動係数を有する第1のコアーシエル乳剤と、第1の乳剤の平均粒子直径の65%未満の粒子直径を有する第2のコアーシエル乳剤を重量比1:5~5:1で配合することにより、銀カバリングパワーの驚くべき増加が生ずる。塗布量を少なくした場合でも、感度の増加が実現しうる。第1の乳剤と第2の乳剤の比率は銀の重量を基準として1:3~2:1とするのが好ましく、そして、第2の乳剤の粒子の平均直径が第1の乳剤の粒子の平均直径の50%未満であるのが好ましく、40%未満であるのが最適である。第2の乳剤は任意の常用の内部潜像形成乳剤であつてよいが、実質上表面化学増感されていないことが好ましい。

写真要素は最も単純な形態では本発明に係る高アスペクト比平板状粒子乳剤を含む単一ハロゲン化銀乳剤層と写真支持体を含む。もちろん、2以上のハロゲン化銀乳剤層並びにオーバーコート、下塗層および中間層を含ませることができる。上述のように乳剤をブレンドすることによってブレンドすべき乳剤をそれぞれ別の層としてコーティングすることによつてしばしば同様な効果を達成することができる。乳剤層を別々にコーティングして露光許容範囲を得ることは写真技術分野において周知であつて、ツェリクマン (Zelikman) およびレビ (Levi)、*Making and Coating Photographic Emulsion*, Focal press 1964年、pp.234-238、米国特許第3662228号および英国特許第923045号に記載されている。さらに、高感度および低感度ハロゲン化銀乳剤をブレンドではなく別々の層にコーティングすることによつて写真感度を増大せしめ得ることも写真技術分野において周知である。通常高感度乳剤層は低感度乳剤層よりも露光源に近い位置にコーティングする。この技法は3またはそれ以上積層せる乳剤層の調製に応用することができる。このような層構成は本発明に係る乳剤の実施においても特に有用である。

写真要素の層は種々の支持体上にコーティング形成することができる。代表的な写真支持体

には重合体フィルム、木材繊維(例えば紙)、金属シートおよびフオイル、ガラスおよびセラミック支持体要素があり、これらは支持体表面の接着性、帯電防止性、寸法安定性、耐摩耗性、硬さ、摩擦特性、ハレーション防止性および/またはその他の特性を向上する為に1または2以上の下塗層を形成することができる。これらの支持体は当業界において周知であつて、例えば、*Research Disclosure*, 176巻、1978年12月、Item17643Paragraph X VIIに記載されている。

本発明に係る乳剤を用いた写真要素は常用されるいかなる方法によつても像状に露光することができる。これについては上記 *Research Disclosure*, Item17643, Paragraph X VIIを参照されたい。本発明は特に、存在する分光増感剤が最大吸収を示すスペクトル領域において電磁線を用いて像状露光を行う場合有用である。写真要素に青色・緑色・赤色または赤外露光を記録する場合は、青色・緑色・赤色またはスペクトルの赤外部分に吸収される分光増感剤を存在せしめる。黑白像の分野では写真要素をオルソクロマチックまたはバンクロマチックに増感せしめて可視スペクトル内における感度を延ばすことが望ましい。レーザーによつて生成される露光に用いられる輻射線は非干渉性(ランダム相)または干渉性(イン・フェイズ)のいずれであつてもよい。高もしくは低強度露光、間欠的もしくは連続的露光、数分からミリ秒~マイクロ秒という比較的短い時間に亘る露光時間およびソラリゼーション露光を含め、常温、高温もしくは低温および/または常圧、高圧もしくは低圧における像露光いずれも、テイ・エイチ・ジェイムズ、*The Theory of the Photographic Process*, 第4版、マクミラン、1977年、第4、6、17、18および23章に記載される如く、常用されるセンシトメトリー技法により決定される有用な感応範囲内において用いることができる。

写真要素に含まれる感光性ハロゲン化銀は、露光に引続いて、アルカリ性媒体または写真要素中に含まれる現像剤の存在下にハロゲン化銀を水性アルカリ媒体と組合わせることによつて常法に従つて処理し、可視像を形成することが

できる。

処理に使用するハロゲン化銀現像剤は表面現像剤である。「表面現像剤」なる用語は、表面増感ハロゲン化銀乳剤の現像に一般的に使用される条件下で、ハロゲン化銀粒子上の表面潜像中心を可視化するが、内部潜像形成乳剤中の実質的な内部潜像中心を可視化しない現像剤を含む意味に理解される。一般に表面現像剤としては任意のハロゲン化銀現像剤又は還元剤を使用することができるが、現像容器又は現像組成物には一般に、実質上ハロゲン化銀溶剤（例えば、水溶性チオシアネート、水溶性チオエーテル、チオ硫酸塩及びアンモニア）が存在しないようにする。これらの溶剤は粒子を崩壊させ又は溶解して、実質的な内部画像を現像するからである。ある場合には現像剤中にわずかに過剰のハロゲン化物が存在するのが望ましく、又はハロゲン化物放出化合物として乳剤中に導入されるが、粒子の実質的な崩壊を防止するために一般に大過剰には存在せしめない。

現像組成物中に使用することができる代表的なハロゲン化銀現像剤には、ヒドロキノン、カテコール、アミノフェノール、3-ピラゾリジノン、アスゴルビン酸及びその誘導体、レダクトン、フェニレンジアミン、又はこれらの組合わせが含まれる。現像剤は写真要素中に導入することができ、この場合には、現像剤は像状露光後にハロゲン化銀と接触せしめられる。しかしながら、ある態様においては、現像剤は現像容器において使用するのが好ましい。

一たん写真要素中に銀画像を形成せしめた後、常法により非現像ハロゲン化銀を定着する。この発明の高アスペクト比平板状粒子乳剤は、定着がより短時間で完結する点において特に有用である。これによって処理が促進される。

F 色素画像形成

銀像を生成するための上述の写真要素および技法は色素を用いてカラー像を生成するのに容易に適用することができる。おそらく投映可能なカラー像を得る最も簡易な技法においては、常用される色素を写真要素の支持体中に混入することができる、そして上述の如く銀像の形成を行うことができる。銀像が形成される領域にお

いては写真要素は実質的に光透過性でなくなり、その他の領域では支持体の色に対応して光を透過する。このようにしてカラー像が容易に形成され得る。これと同一効果はまた、別の色素フィルター層または色素フィルター要素と透明支持体要素を有する要素とを用いることによつて達成することができる。

ハロゲン化銀写真要素は色素の選択的破壊または形成によつて色素像を形成するのに用いることができる。上述の銀像を形成するための写真要素は、Research Disclosure、176巻、1978年12月、Item 17643、Paragraph XI V、Dに記載されるようにカラーカプラーのような色素形成剤を含有する現像剤を用いることによつて色素像を形成するのに用いることができる。このような形態において、現像剤は、酸化された形態においてカプラーと反応（カプリング）して色素像を形成し得るカラー現像剤（例えば、芳香族第1アミン）を含む。

色素形成性カプラーは常法に従つて写真要素中に混入することもできる。色素形成性カプラーは異なる写真効果を達成するために異なる量で混入することができる。例えば、英国特許第923045及びクマイ等の米国特許第3843369号が教唆するように銀液濃度に関しカプラーの濃度は高感度及び中間感度乳剤層に通常用いられる量より低く制限することができる。

配合する色素形成性カプラーは通常、減色混色原色（即ち、黄・マゼンタおよびシアン）像色素を形成するように選ばれ、これらのカプラーは非拡散性無色カプラーである。

特定の写真応用分野で望まれる効果を達成するために単一または複数の別々の層における反応速度が相違する色素形成性カプラーを用いることができる。

色素形成性カプラーはカプリングによつて、現像抑制剤または促進剤、漂白促進剤、現像剤、ハロゲン化銀溶剤、トナー、硬膜剤、カプリ剤、カプリ防止剤、競争カプラー、化学または分光増感剤および減感剤のような写真的に有用なフラグメントを放出する。現像抑制剤放出性（DIR）カプラーは写真分野において周知である。それらは、カプリング時に種々の写真的に有用な基を放出する非色素形成性化合物、並

びに色素形成性カブラーである。酸化せるカラー現像剤と反応する際色素を形成しないDTR化合物をまた用いることができる。さらに、酸化的に割裂するDIR化合物を用いることができる。リツブマン乳剤のように比較的感光性に乏しいハロゲン化銀乳剤は現像抑制剤フラグメントの移行を阻止または抑制するために中間層およびオーバーコート層として利用した。

写真要素には、ネガカラー像用積層マスクを形成するのに用いられる着色色素形成性カブラーのような着色せる色素形成性カブラー及び／または競争カブラーを混入することができる。

写真要素にはさらに常用される像色素安定剤を配合することができる。これらはすべて Research Disclosure、176巻、1978年12月に記載されている。

色素像形成性還元剤に組合わせて不活性遷移金属イオン錯体の形態を有する酸化剤及び／又は過酸化物酸化剤を用いる方法を採用することによって色素像を形成または増幅することができる。写真要素はそのような方法によって色素像を形成するのに特に適合する。

銀-色素-漂白法のような色素または色素前駆物質の選択的破壊によって写真要素に色素像を形成することができる。

漂白によって現像せる銀を除去するのはハロゲン化銀写真要素に色素像を形成する技法における普通の慣行である。そのような銀の除去は処理溶液または写真要素のある層に漂白促進剤またはその前駆物質を混入することにより促進することができる。ある場合には、特に上述のように色素像を増幅する時は、現像により形成される銀の量は生成する色素の量と比較して小さい。従つて、実質的に目に見える影響なく銀漂白が省略される。さらに他の応用においては、銀像が保持され、そして色素像はこの銀像により提供される濃度を高めまたは補うために活用される。銀像の濃度を色素で高める場合中性の単一色素または全体として中性像を生成し得る複数の色素を組合わせ用いることが通常望ましい。また、漂白および定着によって銀を完全に像担持写真要素から除去し、色素のみを用いて単色または中性色素像を形成することができる。

G 多色写真

この発明の乳剤は、多色写真画像の形成に使用することができる。一般に、1以上の内部潜像形成ハロゲン化銀乳剤層を含んで成る任意の常用の多色画像形成直接反転写真要素は、単にこの発明の高アスペクト比平板状粒子内部潜像形成乳剤を加えることにより、又はこの乳剤で置き換えることにより、改良することができる。

この発明の減色法原色系画像形成色素の組合わせにより多色画像を形成する多色写真要素に適用する場合にも有意な利点が得られる。このような写真要素は、支持体、並びに典型的には、それぞれ黄色、マゼンタ、及びシアン色素画像として青色光、緑色光、及び赤色光線の露光を別々に記録するための少なくとも1つの3色系ハロゲン化銀乳剤層から成る。この発明は一般に、少なくとも1種の高アスペクト比平板状粒子内部潜像形成乳剤を含有するこのタイプの任意の多色写真要素を包含するが、高アスペクト比平板状粒子内部潜像形成臭化銀及び臭ヨウ化銀乳剤を使用する場合、追加の利益が得られる。従つて、次の記述は臭化銀及び臭ヨウ化銀乳剤を組み込んだある好ましい具体例に向けられている。しかし、所望により、任意のハロゲン化物組成の高アスペクト比平板状粒子内部潜像形成乳剤で置き換えることもできる。特にことわらない限り、多色写真要素はすでに述べた写真要素の特徴を含むことができる。

特定の好ましい形態において、マイナス青色増感した、0.3マイクロメートル未満の平均平板状粒子厚さを有するこの発明の高アスペクト比平板状粒子内部潜像形成臭化銀又は臭ヨウ化銀乳剤は、多色写真要素の青色、緑色及び赤色の三色系記録乳剤層中の、緑色光又は赤色光を記録することを意図する少なくとも1つの乳剤層を構成する。平板状粒子乳剤は、写真要素が5500Kの中層光に露光する間に、その乳剤が受理することが意図されている光に加えて、青色光を受理する状態におかれる。層が受理する青色光とマイナス青色光との関係は $\Delta \log E$ として表わすことができる。すなわち、

$$\Delta \log E = \log E_r - \log E_s$$

ここで、 $\log E_r$ は、平板状粒子乳剤が受理す

ることが意図されている緑色光又は赤色光への露光の対数であり、そして、

$\log B$ は、平板状粒子乳剤が前記以外に同時に受理する青色光への露光の対数である。各場合において、露光 E は特にことわらない限りメ
5 ートルーキャンドルー秒である。

この発明の実施において、 $\Delta \log E$ は0.7未満(好ましくは0.3未満)とすることができ、この場合もなお容認しうる色の再現が得られる。このことは、この発明の乳剤中に0.7ミクロンより
10 より大きな平均直径を有する粒子が高い比率で存在する点から、驚くべきことである。もし、同様なハロゲン化物組成と平均粒子直径の非平板状又は低アスペクト比平板状粒子乳剤により、この発明の高アスペクト比平板状粒子臭化銀又は臭
15 ヨウ化銀乳剤を置き換えたなら、より高いそして通常容認できない程度の偽発色が生ずるであろう。緑色増感又は赤色増感した臭化銀又は臭ヨウ化銀乳剤による偽発色は、平均粒子直径を小さくすることにより軽減できることが当
20 業者によく知られているが、しかし、この結果に最高写真感度も低下する。

この発明により、青色感度とマイナス青色感度を有利に分離することができるのみならず、この利点は最高マイナス青色写真感度をなんら
25 限定することなく達成することができる。この発明の特定の好ましい形態において、青、緑及び赤の三色系記録乳剤層の少なくともマイナス青記録乳剤層は臭化銀又は臭ヨウ化銀乳剤である。三色系の青色記録乳剤層も又有利に高ア
30 スペクト比平板状粒子乳剤とすることができる。この発明の特定の好ましい形態において、三色系の各乳剤層に存在する平板状粒子は、1.0マイクロメートル以上、好ましくは2.0マイクロメートル以上の平均粒子直径を有し、そして、
35 乳剤は10:1以上の平均アスペクト比を有する。この発明の前記以外の好ましい形態において、多色写真要素は180以上のISO感度インデックスを有することができる。

この発明の多色写真要素には、露光源と高ア
40 スペクト比平板状粒子緑色及び／又は赤色乳剤層との間に、これらの層を青色光露光から保護するための黄色フィルター層を設ける必要がなく、あるいは黄色フィルター層を存在せしめる

にしても、その濃度を、昼光に露光することを意図した写真要素の赤色又は緑色記録乳剤層を青色光露光から保護するために従来使用されていたいずれの黄色フィルター層の濃度よりも低くすることができる。1つの特に好ましい形態においては、三色系の緑色及び／又は赤色記録乳剤層と露光放射線源との間に青色記録乳剤層を存在せしめない。従つて、この写真要素には、緑色及び／又は赤色乳剤層と入射露光放射線との間に実質上青色を吸収する材料が存在しない。

上記のように、高アスペクト比平板状粒子臭化銀又は臭ヨウ化銀乳剤を緑色又は赤色記録層の内1層にのみ使用するのが必須であるが、多色写真要素は、それぞれ青色光、緑色光及び赤色光を記録するための、少なくとも3つの分離された乳剤層を含む。必須の高アスペクト比平板状粒緑色又は赤色記録乳剤以外の乳剤は、任意の都合の良い常用型の内部潜像形成乳剤でよい。米国特許第3761276号、第3923513号及び第
4035185号には、前記の乳剤と組合わせるのに有用な非平板状内部潜像形成乳剤が例示されている。好ましい形態においては、乳剤層のすべてに臭化銀又は臭ヨウ化銀粒子を含有せしめる。特に好ましい形態においては、少なくとも1つの緑色記録乳剤層及び少なくとも1つの赤色記録乳剤層に、この発明の高アスペクト比平板状粒子内部潜像形成乳剤を含める。スペクトルの緑色部及び／又は赤色部における記録のために1層より多くの乳剤層を使用する場合には、少なくともより感度の高い乳剤層に前記の高アスペクト比平板状粒子乳剤を含めるのが好ましい。もちろん、必須ではないが所望であれば、写真要素の青色、緑色及び赤色記録乳剤層のすべてに、有利に前記の平板状粒子を含めることができることが認められる。

この発明は、前記の多色写真要素に十分に適用することができ、この場合、青色、緑色及び赤色記録乳剤層の感度及びコントラストを広範囲に変化せしめることができる。この発明に使用する緑色又は赤色分光増感した高アスペクト比平板状粒子臭化銀又は臭ヨウ化銀乳剤層は青色感度が比較的低いために、緑色及び／又は赤色記録乳剤層を、他の乳剤層と関係なく、又青

色光による露光を回避するための常用の予備措置をなんら構ずることなく、多色写真要素中の任意の位置に配置することができる。

この発明は特に、昼光に露光する場合に色を正確に再現することを意図した多色写真要素に適用することができる。このタイプの写真要素は、5500°K（昼光）源に露光した場合に、実質的調和したコントラストの青色、緑色及び赤色露光記録を行うことができ、そして、感度の変化が少ないという特徴を有する。この明細書において使用する「実質上調和したコントラスト」なる用語は、青色、緑色及び赤色記録のコントラストの相異が青色記録のコントラストに対して20%未満（好ましくは10%未満）であることを意味する。青色、緑色及び赤色記録の感度の差が少ないことは、感度差（ $\Delta \log E$ ）が0.3logE未満であることにより示され、ここで、緑色及び赤色記録の感度と青色記録の感度との間の差が大きくなるに従って感度差が大になる。

昼光に露光した場合に正確に色を再現することができる多色写真要素は、このような特質を示す常用の写真要素に比べて有意な利点を提供する。この発明の写真要素においては、好ましい緑色及び赤色分光増感した平板状臭化銀又は臭ヨウ化銀乳剤層の青色感受性が限定されているため、青色記録乳剤層の青色感度とマイナス青色記録乳剤層の青色感度の分離が確実になる。特定の適用に従えば、緑色記録乳剤層及び赤色記録乳剤層に平板状粒子を使用することにより、そのみで、青色記録乳剤層及びマイナス青色記録乳剤層の青色感度の好ましい大きな分離が得られる。

ある適用においては、常用の青色感度分離技法により高アスペクト比平板状粒子の存在により得られる青色感度分離を補うことにより、青色記録乳剤層及びマイナス青色記録乳剤層の青色感度分離をさらに強化することが望ましい。例えば、多色写真要素において最も高感度の緑色記録乳剤層を露光放射線源に最も近く配置し最も高感度の青色記録乳剤層を露光放射線源から最も遠くに配置した場合、緑色記録乳剤層は露光中に青色光のすべてを受理するが、青色光が青色記録乳剤層に到達する前に緑色記録

乳剤層及びその他の被覆層が青色光の一部を吸収し又は反射するであろうから、乳剤が別々に塗布されそして露光される場合には強度のフルオーダー（1.0logE）が異なるとしても、青色記録乳剤層及び緑色記録乳剤層の青色感度の分離は効果的に低下するだろう。このような場合に、青色記録乳剤層中のヨウ化物の比率を増加することにより、平板状粒子の青色記録乳剤層及びマイナス青色記録乳剤層の青色感度分離の強化を確実に補うことができよう。青色記録乳剤層がマイナス青色記録乳剤層より露光放射線源に近い位置に配置されている場合には、青色とマイナス青色との分離を強化するために、青色記録乳剤層とマイナス青色記録乳剤層の間に限定された濃度の黄色フィルター材料を塗布することができよう。しかしながら、この技術において従来必要とされたように、青色感度分離において1オーダー又はそれに近い強度差を常用技法自身が供する程度にまで、これら常用の感度分離技法のいずれかを使用する必要はない。しかしながら、特定の適用のために例外的に大きな青色感度及びマイナス青色感の分離が必要な場合には常用手段の十分な使用をさまたげるものではない。このようにして、この発明は、従来可能であつたのより広範囲に要素の構成を選択することができ、且つ、バランスしたライティング条件下で露光した場合に画像色を正確に再現することを意図した多色写真要素に係る目的を達成するものである。

多色写真要素は、しばしば発色層ユニットの語で記載される。最も一般的な多色写真要素には、3つの重層した発色層ユニットを含み、各ユニットは、スペクトルの異なる3分の1に対する露光を記録することができ、そして補色的減色式原色色素画像を形成することができるハログゲン化銀乳剤層を少なくとも1つ含有している。すなわち、青色、緑色、及び赤色記録発色層ユニットは、それぞれ黄色、マゼンダ、及びシアン色素画像を形成するのに使用される。色素画像形成物質は発色ユニットに存在せしめる必要はなく、処理液から完全に供給することができる。色素画像形成物質を写真要素に導入する場合、この物質は、乳剤層に配置することができ、又は同じ発色層ユニットの隣接する乳剤

層から酸化された現像剤又は電子伝達剤を受理するように配置された層に存在せしめることができる。

酸化された現像剤又は電子伝達剤が発色層ユニット間を移動して退色を生じさせるのを防止するために、一般にスキヤベンジャーが使用される。スキヤベンジャーは、米国特許第2937086号が教唆するように乳剤層それ自体の中に配置することができさらに／又は米国特許第2336327号に例示されているように隣接する発色層ユニット間の中間層に配置することができる。

各発色層ユニットには1つの乳剤層を含めることもできるが、1つの発色層ユニット中に写真感度の異なる2種、3種又はそれより多くの乳剤層を導入することがしばしば行われる。所望の層構成において、1つの発色層ユニット中に感度の異なる複数の乳剤層を用うことが容認されない場合には、1つの写真要素中に複数の(通常2つ又は3つの)青色、緑色、及び／又は赤色記録発色層ユニットを用いることが一般に行われる。

多色写真要素中に、平板状臭化銀又は臭ヨウ化銀粒子を含む緑色又は赤色記録乳剤層の少なくとも1つを配置することにより、写真要素の像状露光中に青色光のより多くの部分を受理せしめるのが、この発明特有の特徴である。高アスペクト比平板状粒子乳剤層に到達する青色光の比率が大きくなるのは、上層の黄色フィルター層による青色光の吸収が減少し、又は好ましくは、上層の黄色フィルター層を完全に除去した結果である。又、高アスペクト比平板状乳剤層に到達する青色光の比率が大きくなるのは、乳剤層を露光放射線源により近くなるように再配置したためでもある。例えば、緑色及び赤色記録高アスペクト比平板状粒子乳剤を含有する緑色及び赤色記録発色層ユニットを、青色記録乳剤層より露光放射線源に近い位置に配置することができる。

この発明の多色写真要素は、上記の要件と一致した任意の常用の形態をとることができる。ゴロコホブスキー (Gorokhovskii) により開示された Spectral Studies of the Photographic Process, Focal Press, ニュー

ヨーク、211頁第27a表の6種類の可能な層構成のいずれをも使用することができる。簡単且つ特定の実例として、常用の多色ハロゲン化銀写真要素中の他の層に先立つて露光放射線を受理する位置に、その製造過程において、スペクトルのマイナス青色部分に増感した高アスペクト比平板状粒子乳剤層の1つ以上を加えることができる。しかしながら、ほとんどの場合、場合によつては層構成の変更と組合わせて、常用のマイナス青色記録乳剤層をマイナス青色記録高アスペクト比平板状乳剤層の1つ又はそれより多くにより置き替えるのが好ましい。この発明は次の好ましい具体的形態と関連させてよりよく理解することができよう。

層 構 成 I

露	↓	光
	B	
	IL	
	TC	
	IL	
	TR	

層 構 成 II

露	↓	光
	TFB	
	IL	
	TFC	
	IL	
	TFR	
	IL	
	SB	
	IL	
	SG	
	IL	
	SR	

63

層 構 成 III

露	↓	光
TG		
IL		
TR		
IL		
B		

層 構 成 IV

露	↓	光
TFG		
IL		
TFR		
IL		
TSG		
IL		
TSR		
IL		
B		

層 構 成 V

露	↓	光
TFG		
IL		
TFR		
IL		
TFB		
IL		
TSG		
IL		
TSR		
IL		
SB		

64

層 構 成 VI

露	↓	光
TFR		
IL		
TB		
IL		
TFG		
IL		
TFR		
IL		
SG		
IL		
SR		

層 構 成 VII

露	↓	光
TFR		
IL		
TFG		
IL		
TB		
IL		
TFG		
IL		
TSG		
IL		
TFR		
IL		
TSR		

5

10

15

20

25

30

35

65

層	構	成	VII
	露	光	
	↓		
	TFR		
	IL		
	FB		
	SB		
	IL		
	FG		
	SG		
	IL		
	FR		
	SR		
層	構	成	IX
	露	光	
	↓		
	TFR		
	IL		
	FB		
	SB		
	IL		
	FG		
	IL		
	FR		
	IL		
	SG		
	IL		
	SR		

前記層構成においてB、G及びRは、それぞれ常用タイプの青色、緑色及び赤色記録発色層ユニットを示し、

発色層ユニットB、G、及びRの前の文字Tは、乳剤層が前に詳述した高アスペクト比平板状粒子臭化銀又は臭ヨウ化銀乳剤を含有することを示し、

発色層ユニットB、G、又はRの前の文字Fは、その発色層ユニットの写真感度が、同一層構成において、スペクトルの三色系の内の同じ1色の露光を記録する他の発色ユニットの少なくとも1つよりも高いことを示し、

発色層ユニットB、G、又はRの前の文字Sは、その発色層ユニットの写真感度が、同一層

66

構成において、スペクトルの三色系の内の同じ1色の露光を記録する他の発色ユニットの少なくとも1つよりも低いことを示し、

ILは、カスベンジャーを含有するが黄色フィルター材料を実質上含有しない中間層を示す。この中間層の層構成中での位置、中間層固有の感度特性又はこの両者の組合わせにより、高感度発色層ユニット又は低感度発色層ユニットの各々の写真感度は、スペクトルの三色系の中の同じ1色の露光を記録する他方の発色層ユニットの写真感度と異なることになる。

層構成I～IXにおいて、支持体の位置は示されていない。実際の習慣によれば、支持体はほとんどの場合露光放射線源から最も遠い位置、すなわち示されている層の下に配置されるであろう。支持体が無色であり且つ正透過性である場合、すなわち透明である場合には、支持体を露光源と示されている層との間に配置することもできる。もつと一般的に言えば、支持体は露光源と支持体を透過する光を記録することを意図した任意の発色層ユニットとの間に配置することができる。

まず層構成Iを見れば、この写真要素には実質上黄色フィルター材料が含まれていない。しかしながら、黄色フィルター材料を含む常用の実際の要素に従って、青色記録発色層ユニットは露光放射線源に最も近い位置に配置されている。単純な形態において、各発色層ユニットは単一のハロゲン化銀乳剤層から成っている。

他の形態においては、各発色層ユニットには2つ、3つ又はさらに多くのハロゲン化銀乳剤層を含めることができる。三色系の乳剤層、すなわち各発色層ユニットの内最高感度のそれを比較する場合、それらは、コントラストにおいて実質上一致していることが好ましく、そして、緑色記録乳剤層及び赤色記録乳剤層の写真感度と青色記録乳剤層の写真感度の差が $0.3\log E$ 未満であることが望ましい。各発色層ユニット中に、感度の異なる2つ、3つ又はそれより多くの異なる乳剤層が存在する場合には、層構成I中に、前記のコントラスト及び感度関係を有する2つ、3つ、又はそれより多くの三色系乳剤層が存在するのが好ましい。青色記録発色層ユニットの下に黄色フィルター材料が

存在しないのでこのユニットの写真感度が増加する。

層構成Ⅰにおいて、中間層が実質上黄色フィルター材料を含まないことは必要でない。この発明の技法から外れることなく、青色記録発色 5 ユニットと緑色記録発色ユニットの間に常用量より少ない黄色フィルター材料を配置することができる。さらに、緑色発色層と赤色発色層を分離する中間層に常用量以下の黄色フィルター材料を含有せしめても、この発明の範囲内である。10 常用量の黄色フィルター材料を使用する場合には、赤色記録発色ユニットは、前記の平板状臭化銀又は臭ヨウ化銀粒子を使用したものに限定されず、前記のコントラスト及び感度の関係を満たしながら常用の任意の形態をとること 15 ができる。

記載の重複を回避するために、特に、層構成Ⅱ～Ⅴを層構成Ⅰから区別する特徴のみを述べる。層構成Ⅱにおいては、高感度及び低感度の青色、緑色、又は赤色記録乳剤層を同じ発色層 20 ユニットに組入れるのではなく、それぞれ2つに分離した青色、緑色、及び赤色記録発色層ユニットが使用されている。高感度発色ユニットの乳剤層のみに前記の平板状臭化銀又は臭ヨウ化銀粒子を含めればよい。低感度緑色及び赤色 25 記録発色層ユニットは、それが低感度である故に上層の高感度青色記録発色層ユニットと同様に、黄色フィルター材料を使用することなく青色光露光から適切に保護される。もちろん、低感度緑色及び／又は赤色記録発色層ユニットの 30 乳剤層中に高アスペクト比平板状粒子臭化銀又は臭ヨウ化銀を使用することもできる。米国特許第4184876号、独国出願公開第2704797号、第2622923号、第2622924号及び第2704826号に記載されているごとく、高感度赤色記録発色層ユ 35 ニットを低感度緑色記録発色層ユニットの上方に配置する場合に高感度が実現する。

層構成Ⅲは、青色記録発色層ユニットが露光源から最も遠く配置されている点で層構成Ⅰと異なる。さらに、この層構成Ⅲにおいては、緑 40 色記録発色層ユニットが、露光源から最も近く、そして赤色記録発色ユニットが次に配置されている。この配列は、鮮鋭で高品質の多色画像を形成する上で非常に有利である。露光源に

最も近く配置されているために多色画像に最も重要な視覚的寄与をする緑色記録発色層ユニットは、光を散乱する上層が存在しないので非常に鮮鋭な画像を形成することができる。多色画像に次に最も重要な視覚的寄与をする赤色記録発色層ユニットは、緑色記録発色層ユニットのみを通過した光を受理し、従って、青色記録発色層ユニット中での散乱を受けない。青色記録発色層ユニットは層構成Ⅰに比べて不都合な状態にあるが、形成された多色画像に対する青色記録発色層ユニットの視覚的寄与ははるかに小さいから、その鮮鋭度のロスにより緑色及び赤色記録発色層ユニットで実現した利点が打ち消されることはない。

層構成Ⅳは、層構成Ⅲを拡張して高感度及び低感度高アスペクト比平板状粒子乳剤を含む分離した緑色及び赤色記録発色層ユニットを含めたものである。層構成Ⅴは、低感度緑色、赤色及び青色記録発色層ユニットの上方に追加の青色記録発色層ユニットを有する点で層構成Ⅳと異なる。高感度青色記録発色層ユニットには前記の高アスペクト比平板状粒子臭化銀又は臭ヨウ化銀乳剤が使用してある。この場合、高感度青色記録発色層ユニットは、青色光を吸収する作用をし、このために、低感度緑色及び赤色記録発色層ユニットに到達する青色光の比率が低下する。1つの変形においては、低感度緑色及び赤色記録発色層ユニットには高アスペクト比平板状粒子乳剤を使用する必要がない。

層構成Ⅵは、緑色及び赤色記録発色層ユニットと露光放射線源との間に平板状粒子青色記録発色層ユニットが配置してある点において層構成Ⅳと異なる。前記のごとく、平板状粒子青色記録発色層ユニットは、1つ又はそれより多くの平板状粒子青色記録乳剤層により構成することができ、複数の青色記録乳剤層が存在する場合にはそれらの感度を変えることができる。層構成Ⅵは又、平板状粒子青色記録発色層ユニットと露光放射線源との間に配置された第二の高感度赤色記録発色層ユニットを有する点で層構成Ⅳと異なるが、これは赤色記録発色層ユニットをこのように配置しなければその配置が不都合であり、それを補償する必要があるからである。第二の平板状粒子高感度赤色記録発色層ユ

ニットは好都合な位置を占めているから、2つの高感度赤色記録層ユニットが同じ乳剤を組み入れていれば第二の高感度赤色記録層ユニットの方が第一のそれより高感度である。もちろん、所望であれば第一及び第二の高感度平板状粒子赤色記録発色層ユニットは同又は異なる乳剤により構成することができ、そして、これらの相対的感度を当業者によく知られている技法により調整することが可能であることが認められる。このように2つの高感度赤色記録層ユニットを採用するかわりに、所望であれば、第二の高感度赤色記録層ユニットを第二の高感度緑色記録発色層ユニットにより置き換えることもできるが、露光放射線源と平板状粒子青色記録発色層ユニットとの間に第二の高感度平板状粒子赤色記録発色層ユニット及び第二の高感度平板状粒子緑色記録発色層ユニットが設けられている点で異なる。層構成Ⅶ及びⅨは、青色光を記録する層の下の中間層が黄色フィルターを含む常用の層構成である。しかしながら、これらの構造には、露光源に最も近い乳剤層に高アスペクト比平板状粒子ハロゲン化銀乳剤が使用してある。平板状粒子乳剤は前記のごとく赤色光を記録するために増感することができ、緑色光を記録するために増感することもでき、あるいは、両層においてそれぞれ赤色光及び緑色光を記録するために増感することもできる。

もちろん、これら以外の多くの有利な層構成が可能であり、Ⅰ～Ⅸの層構成は単に例示に過ぎない。種々の層構成の各々において、対応する緑色及び赤色記録発色層ユニットを相互に置き替えることができる。すなわち、高感度赤色及び緑色記録発色層ユニットの層構成中の位置を相互に置き替えることができ、そしてこれに替えて又はこれと共に、低感度緑色及び赤色記録発色層ユニットの位置を相互に置き替えることができる。

減色法原色色素の組合わせにより構成される多色画像を形成することを意図した写真乳剤は通常、発色カプラーのごとき組み込まれた発色物質を含有する多重層の形をとるが、このことはけつして必須ではない。それぞれが可視スペクトルの3分の1の光を記録するためのハロゲ

ン化銀乳剤及び減色法原色と補色関係にある色素を形成することができるカプラーを含む一般にバケットと呼ばれる3つの発色成分は、多色画像を形成すべき写真要素の一つの層の中に一緒に存在せしめることができる。混合バケット多色写真要素の例は、ゴドウスキー(Godowsky)の米国特許第2698794号及び第2843489号に開示されている。

平板状粒子臭化銀又は臭ヨウ化銀乳剤を含有する緑色及び赤色記録発色層ユニットの青色感度及びマイナス青色感度の分離が比較的大であるために、黄色フィルター材料の使用量が少なくすみ又はこれを使用する必要がなくなり、そして／又は新しい層構成を採用することができる。多色写真要素中における緑色記録発色層ユニット及び赤色記録発色層ユニットの青色光に対する相対的レスポンスを定量的に測定するために使用することができる技法の一つは、この発明の多色写真要素のサンプルを、まずステップ板を通して中層光露光源すなわち5500°Kの光に露光し、次にこのサンプルを処理することである。そして、第2のサンプルを400nmと490nmの間の光のみを通過せしめるウラッテン(Wratten) 98フィルターを介する他は前記と同じ方法により露光し、その後上記と同じ方法でこれを処理する。前記の米国標準(American Standard) PH2.1-1952に従って測定した青色、緑色及び赤色透過濃度を用いて、それぞれのサンプルにつき3つの色素特性曲線をプロットすることができる。青色記録発色層ユニットの青色感度と緑色又は赤色記録発色層ユニットの青色感度との差 Δ 及び Δ' を次の関係から決定することができる。

$$(A) \quad \Delta = (B_{w98} - G_{w98}) - (B_N - G_N)$$

又は

$$(B) \quad \Delta' = (B_{w98} - R_{w98}) - (B_N - R_N)$$

ここで、 B_{w98} は、ウラッテン98フィルターを通して露光した場合の青色記録発色層ユニットの青色感度であり；

G_{w98} は、ウラッテン98フィルターを通して露光した場合の緑色記録発色層ユニットの青色感度であり；

R_{w98} は、ウラッテン98フィルターを通して露光した場合の赤色記録発色層ユニットの青色

71

感度であり；

B_w は、中庸光（5500°K）を露光した場合の青色記録発色層ユニットの青色感度であり；

G_w は、中庸光（5500°K）を露光した場合の緑色記録発色層ユニットの緑色感度であり；そして、

R_w は、中庸光（5500°K）を露光した場合の赤色記録発色層ユニットの赤色記録感度である。

上記の記載は、青色、緑色、及び赤色濃度は、それぞれ青色、緑色、及び赤色記録発色層ユニットに基くものとし、黄色、マゼンダ及びシアン色素による望ましくない分光吸収は無視している。このような望ましくない分光吸収が、ここで必要な結果に実質上影響を与えるほどの強度であるのはまれである。好ましい多色写真要素においては、なんら黄色フィルター材料が存在しない場合に、青色記録発色層ユニットの青色感度が、前記の高アスペクト比平板状粒子乳剤を含む緑色及び／又は赤色記録発色層ユニットの青色感度に比べて6倍以上、好ましくは8倍以上、そして場合によつては10倍以上となる。

この発明の多色写真要素の青色及びマイナス青色感度の大きな分離を測定する他の方法は、緑色記録発色層ユニットの緑色感度又は赤色記録発色層ユニットの赤色感度とその青色感度とを比較する方法である。露光及び処理には前記と同じ技法を用いる。ただし、490nmを越える光のみを透過せしめるウラツテン9フィルターを介することによつて中庸光をマイナス青色光に変える。量的な差 Δ'' 及び Δ''' は次のようにして決定する。

$$(C) \quad \Delta'' = G_w - G_{w,1}$$

又は

$$(D) \quad \Delta''' = R_w - R_{w,1}$$

ここで、 $G_{w,1}$ 及び $R_{w,1}$ は前記と同じ意味であり；

$G_{w,1}$ は、ウラツテン9フィルターを通して露光した場合の緑色記録発色層ユニットの緑色感度であり；

$R_{w,1}$ はウラツテン9フィルターを通して露光した場合の赤色記録発色層ユニットの赤色感度である。

72

この場合も色素による望ましくない分光吸収は実質的なものでなく、無視する。前記の平板状臭化銀又は臭ヨウ化銀乳剤を含有する赤色及び緑色記録発色層ユニットにおいて、平板状粒子の平均厚さが0.3マイクロメートル未満の場合には、スペクトルの青色領域における感度とその乳剤が分光増感されたスペクトル部分における感度の相異（すなわち、それらの青色感度とマイナス青色感度との相異）は10倍（ $1.0 \log E$ ）以上となる。

同じ要素のAとB及びCとDの量的関係を比較した場合、緑色及び赤色記録発色層ユニットが同じ（分光増感した波長は異なる）であつても、結果は同じではない。この理由は、ほとんどの場合赤色記録発色層ユニットは、対応する緑色記録発色層ユニットをすでに通過した光を受理するからである。しかしながら第一の要素と同じ第二の要素を設け、対応する緑色及び赤色記録発色層ユニットの位置を逆にすれば、第二の要素の赤色記録発色層ユニットの関係式B及びDの値と第一の層構成における緑色記録発色層ユニットの関係式A及びCの値はそれぞれ実質上同じになる。簡単に言えば、赤色分光増感に対する緑色分光増感の選択は上記の量的関係から得られる値に実質上影響しない。従つて、青色感度に対する緑色感度と赤色感度を区別するのではなく、緑色感度及び赤色感度を総称してマイナス青色感度とするのが通常である。

30 H 高角度散乱の減少

この発明の高アスペクト比平板状粒子乳剤は非平板状又は低アスペクト比平板状粒子乳剤に比べて高角度散乱が少ない点で有利である。

これは定量的に表現することができる。第2図において、この発明の乳剤1のサンプルが透明な（正透過する）支持体3上に銀塗布量 1.08 g/m^2 で塗布されている。示していないが、乳剤及び支持体は実質上同一の屈折率を有する液体に浸漬して支持体及び乳剤の表面におけるフレネル反射を最小にするのが好ましい。乳剤被膜を、支持体平面に垂直に、平行光線源5により露光する。光源からの光線は、光軸を構成する鎖線で示された光路を通つて点Aにおいて乳剤被膜に当たる。上記光路の延長線と検知表面

との交点にある点Bにおいて、最大強度レベルの光が検知される。任意に選ばれた点Cが第2図の検知表面に示されている。鎖線ACは乳剤波膜と角 ϕ をなしている。点Cが検知表面を移動することにより ϕ は0から90°まで変化する。角 ϕ の関数として散乱光線の強度を測定することにより、(光散乱は光軸7に関して回転対称であるから)角 ϕ の関数として累積光分布を測定することができる。累積光分布に関する背景の記載についてはデバルマ(DePalma)10及びガスパー(Gasper)「モンテカルロ法による写真乳剤の光学的性質の測定」[Photographic Science and Engineering]第16巻、第3号、1971年5~6月、第181~191頁を参照のこと。

0~90°の範囲での角 ϕ の関数として累積光分布を測定した後、支持体3の他の部分に同じ銀塗布量で常用の乳剤を塗布したものについて同様の測定を繰り返す。 ϕ の値が70°C以下(ある場合には80°以下及びそれより大きな角度)20における角 ϕ の関数としての2種の乳剤の累積光散乱の比較において、この発明の乳剤では高角度散乱が少ない。第2図において、角 θ は角 ϕ の余角として示される。ここで散乱角を角 θ と関連させて検討する。この発明の高アスペクト比平板状粒子乳剤の高角度散乱角は大きくない。画像の鮮鋭度を不相応に低下せしめるのは光の高角度散乱であるから、この発明の高アスペクト比平板状粒子乳剤は、それぞれの場合において、より鮮鋭な画像を形成することができる。この明細書においては、集光角(collection angle)なる語を、検知表面に到達光の半分が光軸に関して線ACが回転して構成する円錐に対する領域に当たり、検知表面に到達する光の半分が前記以外の領域に当たる場合の角 θ の値と定義する。前記の高アスペクト比平板状粒子乳剤の高角度散乱の減少を説明するのにある特定の理論に拘連されるべきではないが、高アスペクト比平板状粒子によつて供される大きく平らな主結晶面及びその粒子の被膜40中での方位により、観察される鮮鋭さの改善が説明されよう。特に、ハロゲン化銀中に存在する平板状粒子は、それが存在する平らな支持体表面と並列していることが観察されている。す

なわち、写真要素に対して垂直方向に向けられ乳剤層に当たる光は、1方の主結晶面に対して垂直方向に平板状粒子に当たる傾向がある。平板状粒子の厚さが薄いこと及び塗布された場合の粒子の方位により、前記の高アスペクト比平板状粒子乳剤層は、常用の乳剤被膜より薄くなり、このことも又、鮮鋭度に寄与する。しかしながら、この発明の乳剤層は、常用の乳剤層と同じ厚さに塗布した場合でも大きな鮮鋭度を発揮する。

この発明の特定の好ましい形態において、高アスペクト比平板状粒子乳剤層は1.0マイクロメートル以上、最も好ましくは2マイクロメートル以上の最小平均粒子直径を有する。感度及び鮮鋭度はいずれも平均粒子直径の増加と共に改善される。有用な最高平均粒子直径は適用すべき特定の画像形成において容認されうる粒状性に応じて変化するが、前記の高アスペクト比平板状粒子乳剤の最大平均粒子直径は、すべての場合において、30マイクロメートル未満、好ましくは15マイクロメートル未満、最適には10マイクロメートル以下である。

前記の高アスペクト比平板状粒子乳剤の単層被膜により高角度散乱を減少せしめることができるが、多色被膜において必然的に高角度散乱の減少が実現するわけではない。ある多色被膜型式においてはこの発明の高アスペクト比平板状乳剤により鮮鋭度の強化が達成されるが、他の多色被膜型式においては、この発明の高アスペクト比平板状乳剤は下層に塗布した乳剤層の鮮鋭度を実際に低下せしめる場合がある。

層構成Iに関し、青色記録乳剤層は露光放射線源に最も近く配置されており、下層に配置された緑色記録乳剤層が平板状粒子乳剤である。緑色記録乳剤層は、赤色記録乳剤層より上層にある。青色記録乳剤層が多く典型的な非平板状乳剤のごとく0.2~0.6マイクロメートルの範囲の平均直径を有する粒子を含有していれば、この乳剤層を通過して緑色及び赤色記録乳剤層に到達する光を最大限に散乱せしめるであろう。不都合なことに、光が緑色記録乳剤層を構成する高アスペクト比平板状粒子乳剤に到達する前に、その光がすでに散乱していれば、この平板状粒子は、赤色記録乳剤層に通過する光

を、常用の乳剤よりも一そう大きく散乱せしめる場合がある。すなわち、この特定の乳剤及び層構成を選択すれば、赤色記録乳剤層の鮮鋭度は、この発明の乳剤が層構成中に存在しない場合よりも大きく、有意に低下する。

この発明の高アスペクト比平板状粒子乳剤層より下層にある乳剤層においてこの発明の鮮鋭度の利点を実現するためには、平板状乳剤層を有意に散乱していない光を受理するように（すなわち、実質上正透過光を受理するように）配置するのが好ましい。言い換えれば、この発明の乳剤層において、平板状粒子乳剤層の下に置かれた乳剤層における鮮鋭度の改善が最も良く実現されるのは、平板状粒子乳剤層自体が散乱層の下に位置していない場合のみである。例えば、高アスペクト比平板状粒子緑色記録乳剤層が赤色記録乳剤層の上に位置し、そしてリツブマン乳剤層及び／又は高アスペクト比平板状粒子青色記録乳剤層の下に位置する場合には、赤色記録乳剤層の鮮鋭度は上に平板状粒子乳剤層が存在することにより改善されるであろう。量的に説明すれば、高アスペクト比平板状粒子緑色記録乳剤層の上に配置された層の集光角が約10°未満であれば、赤色記録乳剤層の鮮鋭度の改善が実現する。もちろん、上層が赤色記録乳剤層の鮮鋭度に及ぼす影響に関する限り、赤色記録乳剤層自体が高アスペクト比平板状乳剤層であるか否かは重要ではない。

重層発色ユニットを含む多色写真要素においては、この発明が提供する鮮鋭度の利点を得るために、少なくとも露光放射線源に最も近い位置には高アスペクト比平板状粒子乳剤を配置するのが好ましい。この発明の特に好ましい形態においては、他の画像記録乳剤層より露光放射線源に近く配置された各乳剤層は高アスペクト比平板状粒子乳剤層であることが好ましい。前記の層構成Ⅱ～Ⅸは、下層の乳剤層に有意に大きな鮮鋭度を供することができるこの発明の多色写真要素層構成の例である。多色写真要素における画像鮮鋭度に対する高アスペクト比平板状粒子乳剤の有利な寄与について特に多色写真要素と関連させて説明したが、鮮鋭度の利点は銀画像の形成を意図する多層白黒写真要素においても実現することができる。白黒画像を形成

する乳剤を高感度層と低感度層に分けるのは常用手段である。露光放射線源に最も近い層にこの発明の高アスペクト比平板状粒子乳剤を使用することにより、下層乳剤層の鮮鋭度を改善することができる。

I 色素画像転写

前記の平板状ハロゲン化銀乳剤層と該乳剤層それ自体の中又は層ユニット中の隣接層中におかれた少なくとも1種の色素画像形成物質とから成る1つの色素形成層ユニットを支持体上に配置することにより、単色転写色素画像を形成することができる色素画像転写フィルムユニットを構成することができる。さらに、色素画像転写フィルムユニットは媒染することができ、又はこれと異なりそこに移動する色素を固定することができる色素受理層により構成される。転写色素画像を形成するために、平板状粒子乳剤を像状露光し、そして色素受理層及び並置された乳剤層と共にアルカリ性処理組成物と接触せしめる。単色転写色素画像への特に有利な応用においては、中庸転写色素画像を形成するために色素画像形成物質を組合わせて使用する。所望により任意の色調の単色転写色素画像を形成することができる。

多色色素画像転写フィルムユニットにおいては3つの色素形成層ユニット、すなわち、(1)赤色感応性ハロゲン化銀乳剤と関連するシアン色素画像形成物質を有する該赤色感応性ハロゲン化銀乳剤から成るシアン色素画像形成層ユニット、(2)緑色感応性ハロゲン化銀乳剤と関連するマゼンダ色素画像形成物質を有する該緑色感応性ハロゲン化銀乳剤から成るマゼンダ色素形成層ユニット、(3)青色感応性ハロゲン化銀乳剤と関連する黄色色素画像形成物質を有する該青色感応性ハロゲン化銀乳剤からなる黄色色素形成層ユニットを使用する。各色素層ユニットには、1つ、2つ、3つ、又はそれより多くの分離されたハロゲン化銀乳剤層、及び該乳剤層中又は色素形成層ユニットを構成する1つ又はこれより多くの分離された層中におかれた色素画像形成物質を含めることができる。ある1つの乳剤層又は乳剤層の組合わせに前記の高アスペクト比平板状粒子ハロゲン化銀乳剤層を使用することができる。この発明の好ましい形態にお

いては、シアン色素形成層ユニット及びマゼンダ色素形成層ユニット中の少なくとも最も高感度の乳剤層には、前記の高アスペクト比平板状粒子ハロゲン化銀乳剤を使用する。黄色色素画像形成層ユニット中の少なくとも最も高感度の乳剤層も、前記の高アスペクト比平板状粒子ハロゲン化銀乳剤により構成するのが好ましいが、シアン及びマゼンダ色素形成層ユニット中の高アスペクト比平板状粒子ハロゲン化銀乳剤と共に黄色色素形成層ユニット中には他の常用のハロゲン化銀乳剤を使用することも可能である。

使用する色素画像形成物質に依存して、これをハロゲン化銀乳剤層に組み入れることもでき又該乳剤層と関連する他の層に組み入れることもできる。色素画像形成物質は、色素形成カプラー、色素現像剤及び酸化還元色素放出剤のごとき技術分野において知られている任意のものでもよく、要素又はフィルムユニットの性質及び目的とする画像のタイプに依存して採用される特殊なものでもよい。拡散転写フィルムユニットに有用な物質は色素部分と検知部分を含んで成る。検知部分は、アルカリ性処理組成物の存在下で、そしてハロゲン化銀現像に依存して、色素部分の移動度に影響を与える。米国特許第2983606号に記載されているごとく、これらの色素画像形成物質は最初移動性でハロゲン化銀の現像に依存して不動性になるものでよい。これとは逆に、色素画像形成物質は最初不動性で、アルカリ処理組成物の存在下で、ハロゲン化銀の現像に依存して移動性になるものでよい。後者の種類の物質には、酸化還元画像放出化合物が含まれる。このような化合物においては、検知基は、ハロゲン化銀現像に直接的に依存して又はハロゲン化銀現像と逆の関係で依存して色素を放出する担体である。ハロゲン化銀現像に直接的に依存して色素を放出する化合物にはネガ型放出化合物として言及し、ハロゲン化銀現像の逆の關係に依存して色素を放出する化合物にはポジ型放出化合物として言及する。前記した内部潜像形成乳剤は核形成剤及び表面現像剤の存在下で、非露光領域において現像するので、ネガ型放出化合物を使用することによりポジ型転写色素画像が形成され、従つて

後者の方が好ましい。

ネガ型放出化合物の好ましい種類は、米国特許第4054312号、第4055428号、及び第4076529号に記載されているオルト又はパラスルホンアミドフェノール及びナフトールである。これらの化合物の中で、色素部分は、フェノール性ヒドロキシル基に対してオルト又はパラの位置にあるスルホンアミドに結合しており、そして、現像中のスルホンアミド化合物の酸化の後の加水分解により放出される。

ネガ型放出化合物の他の好ましい種類は、カツプリングオフ部位に結合した移動性色素を有する安定化された色素形成性（発色性）又は非色素形成性（非発色性）カプラーである。パラフェニレンジアミンのごとき酸化されたカラー現像剤とカツプリングする際の色素が脱離し、その結果該色素は受理層に移動できる。このようなネガ型色素画像形成化合物については、米国特許第3227550号及び第3227552号、並びに英国特許第1445797号に説明されている。

この発明の画像転写フィルムユニットに使用されるハロゲン化銀乳剤はポジ型であるから、ポジ型放出化合物を使用すればネガ型転写色素画像が形成される。有用なポジ型放出化合物には、米国特許第4139379号に記載されているニトロベンゼン化合物及びキノン化合物、米国特許第3980479号に記載されているヒドロキノン類、並びに米国特許第4199354号に記載されているベンズイソキサゾロン化合物がある。上記放出化合物、その作用、及びその製造方法のさらに詳細な点は上記の特許に記載されている。

拡散してくる色素を媒染し、又はこれとは異なり固定するものであれば、この発明のフィルムユニットの色素受理層として任意の材料を使用することができる。もちろん、最適な材料の選択は媒染すべき色素の特性に依存する。色素受理層には又、紫外線による退色から色素画像を保護するための紫外線吸収剤を含有せしめることができ、色素画像を保護し又は、強化するために増白剤及びこれらに類する材料を含有せしめることができる。米国特許第4239849号及び第4241163号に記載されているように、転写された画像色素をキレート化するために受理層中又は隣接層中に、多価金属好ましくはポリマ

ーに固定された多価金属を含有せしめることができる。有用な色素受理層及びこれを構成するための材料は、研究報告、第151巻、1976年11月、15162項、及び米国特許第4258117号に記載されている。

色素画像転写フィルムユニット用アルカリ性処理組成物として、アルカリ金属水酸化物もしくは炭酸塩（例えば、水酸化ナトリウム又は炭酸ナトリウム）又はアミン（例えばジエチルアミン）のごときアルカリ性物質の水溶液を使用することができる。アルカリ性組成物は11より高いpHを有することが好ましい。この組成物に使用する適当な物質は前記の研究報告第15162項に開示されている。

現像剤はアルカリ処理組成物以外の溶液又は処理シートに含めることもできるが、アルカリ処理組成物に含めるのが好ましく、あるいは又、現像剤はフィルムユニット中の処理組成物が透過しうる層に組み入れられることもできる。現像剤がアルカリ性処理組成物から分離されている場合には、アルカリ性組成物は現像剤を活性化し、そして、現像剤がハロゲン化剤と接触し、且つそれを現像する媒体を提供する。

この発明のフィルムユニットを処理するのに種類のハロゲン化銀現像剤を使用することができる。最適の現像剤は、その現像剤を使用するフィルムユニットのタイプ及び使用する色素画像形成物質の特性に従って選択する。適当な現像剤は、ヒドロキノン、アミノフェノール類（例えば、N-メチルアミノフェノール）、1-フェニル-3-ヒドラゾリジノン、1-フェニル-4, 4-ジメチル-3-ピラゾリジノン、1-フェニル-4-メチル-4-ヒドロキシメチル-3-ピラゾリジノン、及びN, N, N', N'-テトラメチル-p-フェニレンジアミンのごとき化合物から選ぶことができる。これらの化合物中の非発色性現像剤は、色素画像受理層を汚染する性質が少ないので、色素転写フィルムユニットに使用するのに適する。この明細書において記載する画像転写フィルムユニットの利点の1つは、転写された画像が急速に可視化される点である。早く可視転写画像に接することができるのは、この発明の高アスペクト比平板状粒子ハロゲン化乳剤を1種又はそれ以上

使用するためである。ある特定の理論に拘束されるのではないが、転写画像に早く接することができるのは平板状ハロゲン化銀粒子の幾何学的形状のためであると考えられる。平板状粒子は、幾何学的に、ハロゲン化銀粒子に、その体積に比して非常に大きな表面積を供し、こんどはこのことが現像速度に影響を与えられとされる。画像転写法の場合、それは、転写画像を調節するそれらの像状露光の関数としての、ハロゲン化銀粒子の現像における像状変化である。前記のネガ型放出化合物を使用するようなある系においては、ハロゲン化銀現像は直接的に転写された画像形成材料に関連する。ハロゲン化銀の現像が速くなるに従って、画像形成物質は速く可視化する。

処理の開始から可視転写画像が得られるまでの経過時間、すなわちアクセスタイムを短縮するために平板状粒子を使用しても、アクセスタイムを短縮するものとして知られている常用の画像転写フィルムユニットの特色を利用することは決して妨げられない。この発明をアクセスタイムを短縮するための常用の特徴と組合わせて使用すれば、少なくとも追加の効果を得ることができる。さらに、この発明の画像転写フィルムに特有な、アクセスタイムを短縮すべき他の特徴がある。これらの追加の特徴を次に記載する。

この発明の画像転写フィルムユニットにより得られる第2の利点は、転写画像の温度による変化が少ないことである。この転写画像の温度による変化の減少は、前記の平板状ハロゲン化銀乳剤層を1層又はそれより多く使用することによる直接的な結果である。特定の理論に拘束されるのではないが、平板状ハロゲン化銀粒子においては、温度による現像速度の変化が少ないと考えられる。ハロゲン化銀の現像が画像物質の転写に直接関連する画像転写系においては、この平板状ハロゲン化銀粒子の温度依存性の減少が、直接的に、可視画像の変化の減少をもたらす。可視画像の発生が競争機構によつてい系においては、転写画像の変化がハロゲン化銀現像の変化に奇因する範囲において、そしてそれが画像形成における競争機構において温度の変化を補償する範囲において、ハロゲン化

銀現像の変化の温度依存性の減少により、転写画像の変化が減少する。

驚くべきことに、この発明の色素画像転写フィルムユニットにおいては、対応する常用の色素画像転写フィルムユニットに比べて、より少ない銀塗布量において、実質上高い写真感度が得られることが観察された。銀塗布量を閾値レベルより少なくした場合には、転写色素画像から測定される写真感度が低下することは、当業者によく知られている。ハロゲン化銀乳剤の銀塗布量の減少により感度が低下するが、高アスペクト比平板状粒子乳剤を使用した場合には、感度の低下はより穏和であり、このために銀塗布量を減少することが許容される。

常用の多色画像転写フィルムユニットにおいては、黄色、マゼンダ、及びシアン色素形成層ユニットの各々において、銀塗布量を $1000\text{mg}/\text{m}^2$ 又はこれより多くした場合に容認しうる写真感度が得られた。この発明の実施に当つては、実質上より低いハロゲン化銀塗布量を使用することができる。この発明の色素画像転写フィルムユニットの黄色、マゼンダ、又はシアン色素形成層ユニット中のハロゲン化銀乳剤が前記の平板状である場合、銀塗布量約 $150\sim 750\text{mg}/\text{m}^2$ 、好ましくは約 $200\sim 700\text{mg}/\text{m}^2$ 、そして最適には約 $300\sim 650\text{mg}/\text{m}^2$ において、効率的に乳剤を使用することができる。より高い、そしてより低い銀塗布量において、それぞれより高い、そしてより低い写真感度が実現するが、前記の範囲は、ほとんどの画像形成に適用する場合に、写真性能と銀塗布量との効率的なバランスをもたらす。画像転写フィルムユニットに、平板状ハロゲン化銀粒子を含有する1つの色素形成層ユニットを含める場合には、その1つの色素形成層ユニットに前記の塗布量を適用する。3つの色素形成層ユニットすべてに平板状ハロゲン化銀乳剤を含める場合には、少なくとも付加的な銀の節約を実現することができる。

本発明の画像転写フィルムユニットの場合、1つもしくはそれ以上の感放射線ハロゲン化銀乳剤層を有する常用の画像転写フィルムユニットにおいて有用であることが従来知られているところの任意の層構成を使用することができる。さらに加えて、平板状ハロゲン化銀乳剤の有する特色のあ

る性質のため、この技術分野において従来知られていなかったところの非常に有利な層構成を使用することも可能になる。以下に記載する特定の層構成は単に説明が目的であるので、多くのその他の層構成もまた可能である。

以下に順を追って記載する層構成のそれぞれにおいて、不必要な繰り返しを避ける意味で、従来の層構成に比較して区別のある特徴についてのみ検討を行なう。もう1点について述べると、層構成により奏される特徴及び利点を説明する場合、それらの特徴及び利点があらわれる最初の層構成に関してのみ詳細な説明を行なう。引き続いて記載する層構成によつても特徴又は利点が奏されないような場合、このことを特に指摘する。

15 画像転写フィルムユニット I

積層及び剥離式色素画像
転写フィルムユニット

	反射性支持体
	色素受理層
	像状露光
	↓
20	色素画像形成物質を伴う平板状ハロゲン化銀粒子乳剤層
	支持体

画像転写フィルムユニット I は、常用の積層及び剥離型画像転写フィルムユニットを例示したものである。像状露光後、ポジ型平板状ハロゲン化銀乳剤層は、露光した粒子の内部に位置する中心に現像可能な潜像を形成する。色素受理層は積層されており、露光後、アルカリ処理組成物（示してない）は色素受理層と乳剤層との間に放出される。アルカリ性処理組成物との接触後、内部潜像中心を含まないハロゲン化銀粒子の現像より低い速度で、内部潜像中心を有する平板状ハロゲン化銀粒子の現像が起こる。ネガ型色素画像形成物質を使用する場合、色素は、銀現像が生じた領域において放出され、そして、色素受理層に移行し、ここで媒染剤により固定される。こうして、ポジ型転写色素画像が色素受理層中に形成される。上に色素受理層が塗布されている反射支持体を、画像転写フィルムユニットの他の部分から剥離することにより処理を停止する。

この層構成は常用のものでありかつ平板状ハロ

ゲン化銀乳剤層を除いて常用の材料を使用するというものの、著しくすぐれた結果を得ることができる。受像層において可視銀像を形成するのに要するアクセスタイムが実質的に低減せしめられる。かかる効果は、平板状ハロゲン化銀粒子によつて奏されるところの特色のある利点に帰するところであると考えられる。この発明の内部潜像形成平板状ハロゲン化銀粒子は、それと比較可能な非平板状のハロゲン化銀粒子と較べた場合、非平板状の粒子よりも早い速度でもつて現像が進行する。

現像が専ら画像転写フィルムユニットⅠにおける、より迅速な画像アクセスの要因たり得るというものの、平板状粒子乳剤の有する他の特性もまた画像アクセスタイムをさらに短縮するために使用することができる。高アスペクト比平板状粒子乳剤層を本発明の教示内容を逸脱することなく常用の乳剤と同一の膜厚で塗布することができるというものの、高アスペクト比平板状粒子ハロゲン化銀乳剤層を対応する常用のハロゲン化銀乳剤層に比較して薄くするのが有利である。画像転写において用いられる常用のハロゲン化銀乳剤の場合、この乳剤層の膜厚は粒子投射面積から算出されるところの平均粒子よりも実質的に大である。さらに、この乳剤層の厚さは、平均粒子ではなくて存在する最大粒子により決定される。したがつて、画像転写フィルムユニットのハロゲン化銀乳剤層中に含まれる最大の非平板状ハロゲン化銀粒子が1~2マイクロメートルの平均直径を呈するような場合、この乳剤層は少なくとも1~2マイクロメートルの厚さを有するであろうし、また、通常、実質的により大きな厚さを有するであろう。他方において、平均投射面積を基準とした直径が1~2マイクロメートルでありかつ膜々それよりもさらに大であるような本願明細書に記載の平板状ハロゲン化銀粒子を、かかる平板状粒子の厚さが0.5マイクロメートル未満又は0.3マイクロメートルでさえあるというものの、使用することが可能である。したがつて、平板状粒子が0.1マイクロメートルの平均厚さと1~2マイクロメートルの平均直径とを有しているような典型的な乳剤の場合、ハロゲン化銀乳剤層の膜厚を実質的に1マイクロメートル未満まで容易に下げることができる。高アスペクト比平板状粒子乳剤層は、好

ましくは、平板状粒子の平均厚さの4倍未満であり、そして、最適には平板状粒子の平均厚さの2倍よりも小である。高アスペクト比平板状粒子ハロゲン化銀乳剤層における厚さの著しい低下は拡散経路の長さの低下を通じて画像アクセスタイムの短縮に寄与することができる。さらに、拡散経路の長さの低下はまた鮮鋭度の改良にも寄与することができる。

画像転写フィルムユニットⅡ

一体型単色色素画像転

写フィルムユニット

観察

	透明支持体
	色素受層
	反射層
	不透明層
色素像形成物質を有する平板状ハロゲン化銀乳剤層	
	アルカリ性処理組成物・不透明化剤
	タイミング層
	中和層
	透明支持体

↑
像状露光

最初、不透明化剤を含有しているアルカリ性処理組成物を記載の位置に存在させない。したがつて、像状露光時、平板状ハロゲン化銀乳剤層に光が衝突する。これをもつて、乳剤層の光衝突域に対応する潜像が形成される。処理を開始するため、アルカリ性処理組成物を記載の位置に配置する。通常、但し、必ずしも以下のようにするわけではないけれども、アルカリ性処理組成物及び不透明化剤の配置にひき続いて直ちにカメラ内で露光を行ない、そして次にそのカメラから画像転写フィルムユニットを取り出す。不透明化剤と不透明層とが組み合わさつて乳剤層がさらに露光を波るのを防止する。現像の際、易動性の色素又は色素ブレイカーが乳剤層から放出される。易動性の色素又は色素ブレイカーが不透明層及び反射層を透過し、そして色素受層において媒染せしめられるかもしくは別法により不動化せしめられる。よつて最上層の透明支持体を通しての観察が可能となる。タイミング層及び中和層によつて処理を停止させる。

画像転写フィルムユニットⅢ

一体型多色素画像転
写フィルムユニット

像伏露光

透明支持体
中和層
タイミング層
アルカリ性処理組成物＋不透明化剤
透明オーバーコート
青感性平板状ハロゲン化銀乳剤層
黄色素像形成物質層
スキヤベンジャーを有する中間層
緑感性平板状ハロゲン化銀乳剤層
マゼンタ色素像形成物質層
スキヤベンジャーを有する中間層
赤感性平板状ハロゲン化銀乳剤層
シアン色素像形成物質層
不透明層
反射層
色素受理層
透明支持体

↑
観察

画像転写フィルムユニットⅢは、本質的に画像転写フィルムユニットⅡと同じであるが、3つの独立した色素形成層ユニットを含ませるために変更が施されており、また、これらの色素形成層ユニットは、画像転写フィルムユニットⅡにおける色素像形成物質を含有する単一の高アスペクト比平板状粒子ハロゲン化銀乳剤層の代りとして、それぞれ1つの高アスペクト比平板状粒子ハロゲン化銀乳剤層と1つの色素像形成物質層とからなっている。画像転写フィルムユニットⅡ及びⅢにおいて色素像形成物質を乳剤層そのものの中に含ませるかもしくは隣接せる層中に含ませるか否かということは選択の問題、すなわち、どちらの構成のほうが可能であるかということである。

隣接せる色素形成層ユニットの色汚染を防止するため、スキヤベンジャーを含有する中間層を色素形成層ユニットの中間に配置する。スキヤベンジャーは、中間層中に及び／又は色素形成層ユニットそれ自体の中に使用することができる。ある場合には、中間層中にネガ型ハロゲン化銀乳剤を組み入れることにより最小エッジ濃度を低下せし

めることができる。

画像転写フィルムユニットⅢの変形例において、中間層を省略することが可能である。高アスペクト比平板状粒子ハロゲン化銀乳剤層の場合には多色素像転写フィルムユニットにおいて一般的に用いられている常用のハロゲン化銀乳剤層に比較してその膜厚を非常に薄くすることができるので、それぞれの高アスペクト比平板状粒子ハロゲン化銀乳剤層を2つのマゼンタ色素像形成物質層の中間に塗布することができる。これらの2つのマゼンタ色素像形成物質層は好ましくはスキヤベンジャーを含有していない。但し、これらの層は、必要に応じて、画像形成プロセスの色汚染に対する感度や色素像形成物質の特別な選択に依存してスキヤベンジャーを含有することができる。それぞれの高アスペクト比平板状粒子ハロゲン化銀乳剤層の両側に隣接させて色素像形成物質層を設けた場合、色素像形成物質とハロゲン化銀との間の緻密な結合がもたらされる。このような配置は、それぞれの色素形成層ユニットの色素像形成物質が初期において無色であるかもしくは少なくとも色相がシフトしてハロゲン化銀の応答が意図されているスペクトル領域において色素像形成物質が吸収を示さないような場合において最も有利である。

黄色素像形成物質は、その物質が初期において黄色である場合、青感性高アスペクト比平板状粒子ハロゲン化銀乳剤層と一緒に青色光を遮断するように作用する。もしもこの遮断が行なわれないとすると、緑感性及び赤感性の高アスペクト比平板状粒子ハロゲン化銀乳剤層まで青色光が到達するであろう。緑感性及び赤感性のハロゲン化銀乳剤層が常用の多色素像転写フィルムユニットの臭化銀又は臭沃化銀粒子を使用しているような場合、緑感性及び赤感性乳剤層の色汚染を回避するために青色光を遮断することが必要である。しかしながら、緑感性及び赤感性乳剤が本願明細書に記載するような高アスペクト比平板状粒子内部潜像形成乳剤である場合、青色光を透光してこれらの乳剤層に到達する前にその光を減衰させることが不必要である。したがって、黄色素像形成物質が初期において無色であるかもしくは少なくともスペクトルの青色域において吸収を示さないような場合、マゼンタ及びシアン色素形成層

ユニットにおいて正確な色再現を行なうこともまた可能であり、その際、黄フィルター層を介在せしめることは何ら必要でない。さらに、以下に詳しく説明するように、色素形成性の発色層ユニットを任意の所望の順序で設けることができる。

画像転写フィルムユニットⅣ

一体型多色色素画像転

写フィルムユニット

不透明支持体

黄色素像形成物質

青感性平板状ハロゲン化銀乳剤層

スキヤベンジャーを有する中間層

シアン色素像形成物質層

赤感性平板状ハロゲン化銀乳剤層

スキヤベンジャーを有する中間層

マゼンタ色素像形成物質層

緑感性平板状ハロゲン化銀乳剤層

透明オーバーコート

反射性物質及び指示薬色素を有するアルカリ性処理組成物

色素受理層

タイミング層

中和層

透明支持体

↑
観察及び像状露光

画像転写フィルムユニットⅣにおいて、反射性物質と指示薬色素とを含有しているアルカリ性処理組成物を像状露光の間に記載の位置に存在せしめず、露光の完了後、その組成物を記載の位置に放出させて処理を実施する。指示薬色素は、高められたpHレベルを適用してその下で処理を行なうような場合、高い濃度を呈示する。したがって、もしも処理中にカメラからフィルムユニットを取り出すとすると、その場合にハロゲン化銀乳剤層がさらに露光を被るのを防止することができる。指示薬色素は、中和層がフィルムユニット内のpH値を下げて処理をいつたん終結させてしまうと、再び本質的に無色の状態へと変化する。アルカリ性処理組成物はまた反射性物質を含有し、処理後に転写色素像を見るためのバックグラウンド（背景）がこの物質によつてもたらされる。

画像転写フィルムユニットⅣで説明されているものは本発明を一体型の多色色素像転写フィルム

ユニット構造に適用することである。かかる構成の場合、像状露光と観察とが同一の支持体を通して行なわれる。画像転写フィルムユニットⅣは、高アスペクト比平板状粒子ハロゲン化銀乳剤を使用することばかりでなく色素形成層ユニットを配

- 5 列する順序においてもまたこの分野の従来技術の教示内容と相異している。緑感性高アスペクト比平板状粒子ハロゲン化銀乳剤層は露光放射線源に最も近く、また、青感性高アスペクト比平板状粒子ハロゲン化銀乳剤層は露光放射線源に最も遠く離れている。この配列は、マイナス青への分光増感を行なつた高アスペクト比平板状粒子ハロゲン化銀乳剤を用いた場合に達成することのできる青及びマイナス青レスポンスにおける分離が比較的
- 10 大であるので、色汚染を伴わないで達成することができる。マゼンタ色素形成層ユニットを露光放射線源と色素受理層とに最も近接させて配置することによつてマゼンタ色素像の鮮鋭度を改良することができる。このマゼンタ色素像は、もちろん、多色色素像のなかでも視覚的に最も重要な成分である。シアン画像は視覚的に2番目に最も重要である。この画像の位置もまた、対応する常用の色素像転写フィルムユニットにおけるよりも露
- 15 光放射線源及び色素受理層に近接している。したがつて、画像転写フィルムユニットⅣを用いた場合、別の層構成に関連して先に述べた高アスペクト比平板状粒子ハロゲン化銀粒子に帰すことのできる改良に加えて、画像アクセスタイムの短縮及び画像鮮鋭度の向上によつて表わされるところの顕著な利点を達成することができる。画像転写フィルムユニットⅣはすべての高アスペクト比平板状粒子ハロゲン化銀について有用であるというものの、高アスペクト比平板状粒子臭化銀又は臭
- 20 化銀を用いた場合にとりわけ有用である。

本発明を特にその特定の好ましい層構成に関し説明したけれども、かかる高アスペクト比平板状粒子ハロゲン化銀乳剤を常に平面の連続した層として存在せしめるのに及ばないということが理解されるであろう。乳剤層は、それらを連続したものとするよりはむしろ、不連続の横方向に置き換えられる複数個の部分又はセグメントへと分化することができる。多色画像転写フィルムユニットの場合、これらの層を重ね合わせる必要がない

というものの、挿入された層セグメントの形で存在させることができる。本願明細書に記載のような高アスペクト比平板状粒子ハロゲン化銀乳剤を例えば1980年8月7日に公開された国際公開番号第W080/O1614号に開示されているようなマイクロセル型画像転写フィルムユニットの配列に使用することができる。この発明は又、英国特許出願第2091433号に記載されているもののごとき、W080/O1614として公開されたPCT出願のものより改良されたマイクロセルを含むマイクロセル型画像転写フィルムユニットにも十分適用することができる。

マイクロセル型の画像転写フィルムユニットでは高アスペクト比平板状粒子ハロゲン化銀乳剤に帰すことのできるすべての利点を具現し得るといふものの、多色像の形成を意図したマイクロセル型画像転写フィルムユニットの場合には分光増感高アスペクト比平板状粒子ハロゲン化銀乳剤、特に臭化銀及び臭化銀乳剤をもつて得ることができるような大きなマイナス青及び青感度分離がとりわけ有利である。青色光、緑色光及び赤色光への応答が意図されているマイクロセル3成分結合体(friad)の位置は同一の入射光を受理するように定められており、したがって、マイナス青及び青感度分離を改良するため、常用の臭化銀及び臭化銀乳剤を使用して黄フィルターをサンドイッチする。この手法の場合、追加の塗布もしくはセル充填工程を含めることができ、そして写真感度を下げることができる。ここに記載するような高アスペクト比平板状粒子ハロゲン化銀乳剤を多色マイクロセル型画像転写フィルムユニットにおいて黄フィルターの不使用下に使用することができ、よって、構造を著しく単純化しかつ挙動を改良することができる。

(d) 具体的態様 例

この発明は、次の例と関連させてよりよく認識することができる。各乳剤調製において、銀塩の添加中反応容器の内容物をはげしく攪拌した。パーセントは特にことわらない限り重量パーセントを示す。そして、「M」なる文字は特にことわらない限りモル濃度を表わす。すべての溶液は特にことわらない限り水性溶液である。

乳剤の調製

この発明に使用する乳剤は次のようにして調製した。

乳剤A

コア平板状AgBrI乳剤

5 AgI種粒子乳剤は、 $pI2.85$ 、 $35^{\circ}C$ において、ダブルゼット沈澱法により調製した。0.125モルの乳剤を調製するために、5.0Mの硝酸銀溶液と5.0Mのヨウ化ナトリウム溶液を、3.5分間にわたって、2.5ℓの水に溶解せしめた60gの脱イオン骨ゼラチンを収容する反応容器に加えた。生成したヨウ化銀乳剤は $0.027\mu m$ の平均粒子直径を有し、そして、結晶は六角形双ピラミッド形構造を有していた。

次に、ダブルジェット法により、 2.4×10^{-3} モルのヨウ化銀上に1.75モルの臭化銀を沈澱せしめた。4.0Mの硝酸銀試薬及び4.0Mの臭化ナトリウム試薬を、加速された流速（初めから終りまでに6倍）において、 $80^{\circ}C$ にて15分間にわたり加えた。pBrは、最初の5分間は1.3に維持し、次の3分間にわたり2.2に調整し、そして残りの沈澱期間は2.2に維持した。

生成した平板状AgBrIは、 $1.0\mu m$ の平均粒子直径、 $0.08\mu m$ の平均厚さ、及び12.5:1の平均アスペクト比を有し、そして、ハロゲン化銀粒子の全投映面積の90%より大きな部分を占めていた。

次に、乳剤Aを、 $1.9mg/mole$ Agのチオ硫酸ナトリウム五水和物及び $2.9mg/mole$ Agのテトラクロロ金酸カリウムにより、 $80^{\circ}C$ にて30分間化学増感した。

30 乳剤B

コア/シエル平板状AgBrI乳剤

化学増感した乳剤A(0.22モル)をpBr1.7、 $80^{\circ}C$ にて反応容器中においた。そして、乳剤A上に、5.78モルの臭化銀をダブルジェット添加法により沈澱せしめた。4.0Mの硝酸銀溶液及び4.0Mの臭化ナトリウム溶液を、pBrを1.7に維持しながら46.5分間にわたり、加速された流速（最初から終りまでに4倍）において加えた。生成した平板状AgBrI結晶は、 $3.0\mu m$ の平均粒子直径、 $0.25\mu m$ の平均厚さ、12:1の平均アスペクト比を有し、ハロゲン化銀粒子の全投映面積の90%より大きな部分を占めていた。

乳剤Bは、 $1.0mg/mole$ Agのチオ硫酸ナトリウム五水和物により $74^{\circ}C$ にて40分間化学増感し、

そして、250mg/mole Agのアンヒドロ-5, 5'-ジクロロ-9-エチル-3, 3'-ビス(3-スルホブチル)チアカルボシアニンヒドロキッドにより赤色分光増感した。

乳剤C

カドミウムでドーブした平板状AgBr内部潜像形成乳剤

乳剤Cを乳剤Bと同様にして調製した。ただし、8分間後、コアー/シエル沈澱のシエル形成段階に、0.05モル% (シエル中の銀のモルに対して) で臭化カドニウムを添加した。

乳剤D

対照乳剤

前記の乳剤の対照として、米国特許第3923513号に記載されているものと同様の、1.8 μ mの直径を有する単分散内部画像八面体AgBr乳剤を使用した。

1.25 μ mの直径を有するコアー乳剤を調製し、そして、0.4mg/mole Agのチオ硫酸ナトリウム五水和物と0.6mg/mole Agのテトラクロロ金酸カリウムにより化学増感した。この乳剤をシエル化し、そして、0.35mg/mole Agのチオ硫酸ナトリウム五水和物により化学増感した。そして、この対照乳剤を、100mg/mole Agのアンヒドロ-5, 5'-ジクロロ-9-エチル-3, 3'-ビス(3-スルホブチル)チアカルボシアニンヒドロキッドにより増感した。

乳剤E

平板状粒子AgBr内部潜像形成乳剤

コアー乳剤を、前記の乳剤Aと同様にして調製した。この乳剤を、2.5mg/mole Agのチオ硫酸ナトリウム五水和物と3.75mg/mole Agのテトラクロロ金酸カリウムにより80°Cにて10分間化学増感した。そしてさらに、0.067モルの化学増感した乳剤に、ダブルジェット添加法により臭化銀を沈澱せしめた。追加の臭化銀0.133モルを沈澱せしめながら、16.6分間にわたりpBr2.4、80°Cにおいて、5.0M AgNO₃溶液及び5.0MのNaBr溶液をそれぞれ加えた。生成した平板状AgBr(≤0.10モル%) 結晶は、1.5 μ mの平均粒子直径、0.14 μ mの平均厚さ、及び10.7: 1の平均アスペクト比を有しており、そして、ハロゲン化銀粒子の全投映面積の85%より大きな部分をしめていた。

乳剤F

平板状粒子AgBr内部潜像形成乳剤

コアー乳剤を調製し、前記の乳剤Eと同様にして化学増感した。化学増感に続き、次の様にして、追加の臭化銀によりコアー乳剤にシエル形成した。銀とハロゲンの塩の5.0M溶液を、一定流速において、pBr2.4、80°Cにて、11.1分間にわたり加えた。このハロゲン化塩は90モル%の臭化物と10モル%のヨウ化物からなっていた。総計0.045モルの追加のAgBrを加えた。次に、第1のシエルと同様に第2のシエルを沈澱せしめる。ただし、ハロゲン化塩は80モル%の臭化物と20%のヨウ化物を含むようにする。同様にして第3のシエルを第2のシエルの上に沈澱せしめる。ただし、ハロゲン化塩は70モル%の臭化物と30モル%のヨウ化物を含むようにする。生成した平板状AgBr(13.3モル%) 結晶は、1.5 μ mの平均粒子直径、0.14 μ mの平均厚さ、及び10.7: 1の平均アスペクト比を有し、そして、ハロゲン化銀粒子の全投映面積の85%より大きな部分をしめていた。

例 1A

この例は、スルホンアミドナフトール酸化還元色素放出(RDR)化合物を使用する多色画像転写潜像要素に使用した場合に、赤色増感平板状粒子内部潜像形成乳剤すなわち乳剤Bが、赤色増感内部潜像形成八面体粒子乳剤に比べて広い温度範囲において、有利な現像性を供することを示している。

次に、層構成を有する一体画像形成受理体(HIR)を調製した。塗布量は(g/m^2)又は($mg/mole Ag$)とした。スキヤベンジャー、核形成剤及びRDRの正確な構造は例の次の「附記」に示してある。

層16: オーバーコート: スキヤベンジャーⅣ(0.11)、ゼラチン(0.81)、ビス(ビニルスルホンメチル)エーテル硬化剤、全ゼラチン重量の1%

層15: 青色感応ハロゲン化銀層: 乳剤は八面体粒子対照乳剤Dと同様であるが、青色増感してある。ハロゲン化銀(1.34Ag)、核形成剤V(13.0)、核形成剤VI(0.41)、スキヤベンジャーⅦ(4000)、ゼラチン(1.34)

層14: 中間層: 二酸化チタン(0.27)、ゼラチン(0.65)

層13：黄色色素放出層：RDR I (0.65)、ゼラチン (0.86)

層12：中間層：ネガ型臭化銀乳剤 (0.11Ag)、スキヤベンジャーVII (1.1)、ゼラチン (1.3)

層11：綠色感応性ハロゲン化銀層：乳剤は八面体粒子対照乳剤Dと同様であるが、綠色増感してある。ハロゲン化銀 (1.34Ag)、核形成剤V (17.0)、核形成剤VI (0.87)、スキヤベンジャーVII (4000)、ゼラチン (1.34)

層10：中間層：二酸化チタン (0.32)、ゼラチン (0.65)

層9：マゼンダ色素放出層：RDR II (0.43)、ゼラチン (0.86)

層8：中間層：ネガ型臭化銀乳剤 (0.05Ag)、スキヤベンジャーVII (1.1)、ゼラチン (1.2)

層7：赤色感応性ハロゲン化銀層：乳剤B (1.34Ag)、核形成剤V (2.0)、スキヤベンジャーVII (4000)、ゼラチン (1.34)

層6：ゼラチン (0.43) 中間層

層5：中間層：二酸化チタン (0.81)、ゼラチン (0.65)

層4：シアン色素放出層：RDR III (0.43)、ゼラチン (0.65)

層3：不透明層：カーボン (1.9)、RDR IV (0.02)、スキヤベンジャーVII (0.03)、ゼラチン (1.2)

層2：反射層：二酸化チタン (22.0)、ゼラチン (3.4)

層1：受理層：媒染剤IX (4.8)、ゼラチン (2.3)

層は番号の順序に透明なポリエステル支持体上に塗布した。

同じ層構成の対照一体画像受理体を上記のようにして調製した。ただし、層7には乳剤Dを1.4 g Ag/m²で使用した。

各ユニットに次の処理ボツド組成物を使用した。

水酸化カリウム	46.8 g/l
4-メチル-4-ヒドロキシメチル-1-p-トリル-3-ピラゾリドン	15.0 g/l
5-メチルベンゾトリアゾール	5.0 g/l
カルボキシメチルセルローズ	46.0 g/l
弗化カリウム	10.0 g/l
陰イオン性分散剤 (Tamol SN [®])	6.4 g/l
亜硫酸カリウム (無水)	3.0 g/l

1, 4-シクロヘキサジメタノール 3.0 g/l
カーボン 191.0 g/l

次の構造の2つのカバーシートを調製した。

層2：タイミング層：次の2種のポリマーの1：

1 物理的混合物を3.2 g/m²で塗布する。ポリ (アクリロニトリル-コ-ビニリデンクロリド-コ-アクリル酸) (重量比14：79：7) (ラテックスとして分離し、乾燥し、そして有機溶剤に分散せしめる。) カルボキシエステルラクトンを、酸とブチルエステルとの重量比が15：85である部分ブチルエステルを形成するための1-ブタノールの存在下で、ビニルアセテート-無水マレイン酸コポリマーを環化することにより生成せしめる (米国特許第4229516号参照)。この層はさらに競争剤 (competer) として0.22 g/m²の α -ブチルヒドロキノンモノアセテート及び封鎖された阻害剤として0.11 g/m²の5-(2-シアノエチルチオ)-1-フェニルテトラゾールを含有する。

層1：酸層：ポリ (n-ブチルアクリレート-コ-アクリル酸 (重量比30：70)、140meq酸/m²番号の順序で透明なポリエステル支持体中に塗布することにより層を構成する。

前記の処理組成物及びカバーシートを含む画像転写フィルムユニットは次の様にして使用した。

それぞれの多色光感能性一体画像受理体を、感度計中で1/100秒間、ステップテーブルを通して5000[°]Kの照明 (昼光バランサー中層色) に露光し、そして制御された温度 (16[°]C又は22[°]C) において、ボツドに収容した粘潤な処理組成物を使用して処理した。処理液は、65 μ mの処理間隙を供する1対の並列ローラーを使用して、IIRと透明なカバーシートとの間に分散せしめた。

1時間より長時間の後、ステップ画像の赤色濃度を測定した。赤色最低濃度 (Dmin) 値及び最大濃度 (Dmax) 値を、上記のようにして得た感光度曲線から読み取った。

取得し、そして下表に表示したデータは、16[°]C及び22[°]Cの両温度での平板状粒子乳剤の処理で高い最高赤色色素濃度を示した。これら2つの温度での赤色Dmaxの差は、八面体粒子乳剤の場合よりも平板状粒子乳剤の場合の方が小さく、赤色層の処理温度範囲が改善されたことが示された。対照の乳剤と例の乳剤の感度は本質上同じであつ

た。

乳剤の タイプ	赤 色 濃 度		
	Dmax/Dmin (22°C)	Dmax/Dmin (16°C)	Δ Dmax
八面体粒子 (D)(対照)	1.73/0.22	0.99/0.21	-0.74 (-43%)
平板状粒子 (B)(例)	1.98/0.36	1.37/0.29	-0.61 (-31%)

例 1B

同様な乳剤を使用した単一色塗布における、改良された処理温度範囲及び低い現像温度での改良されたDmaxを示す。

例1Aと同様の塗膜（ただし単一層）を調製した。ただし層15～8は含めなかった（オーバーコートは赤色感応性ハロゲン化銀層7の高に塗布した）。ポッド及びカバーシートは例1Aのカバーシートと同じにした。ただし、カバーシートにはそれぞれ阻害剤及び競争剤（competor）を0.043 g/m²含めた。

乳剤の タイプ	赤 色 濃 度		
	Dmax/Dmin (22°C)	Dmax/Dmin (16°C)	Δ Dmax
八面体粒子 (D)(対照)	1.66/0.18	0.54/0.18	-1.12 (-68%)
平板状粒子 (B)(例)	1.80/0.24	1.14/0.21	-0.66 (-37%)

例 2

この例は、例1Aで使用したのと同じ赤色増感した内部潜像形成平板状粒子乳剤Bが、対照である八面体粒子乳剤Dと比べて、良好な室内貯蔵性を有することを示す。

例の単色塗膜は例1Bにおける例の塗膜と同じである。例1Bにおける対照と同様の2種類の対照塗膜を使用した。ただし、層7には、それぞれ1.4μm及び1.8μmの八面体乳剤を含めた。ポッド及びカバーシートは例1Bの場合と同様とした。

採用した実験方法は例1Aと同様とした。ただし、処理は室温（≒22°C）のみで行った。貯蔵安定性を評価するために、1セットの塗膜を露光し、そしてすぐに処理し、もう1セットは露光し、7週間室温に貯蔵した後に処理した。

下記のデータは、八面体粒子乳剤を使用した対照は両方とも、7週間の室温貯蔵の後、例の乳剤Bに比べて相当にDmaxの低下を示した。Dminの変化（及び感度の変化）には有意の差がなかった。

赤 色 濃 度

乳剤の タイプ	赤 色 濃 度		
	Dmax/Dmin (新)	Dmax/Dmin (7週間後)	Δ Dmax
八面体粒子 (D)1.4μm	1.62/0.21	1.17/0.16	-0.45 (-28%)
八面体粒子 (D)1.8μm	1.50/0.20	1.07/0.17	-0.43 (-28%)
平板状粒子 (B)	1.70/0.28	1.50/0.21	-0.20 (-12%)

例 3

この例は、平板状粒子内部潜像形成乳剤の単一色赤色増感塗膜が、カドミウムドーブした場合、改良された反転感度及び再反転分離性を有することを示す。

対照塗膜には、例1Bに使用したのと同様な、カドミウムドーバントを含まない乳剤、すなわち乳剤Bを含める。例の塗膜には、前に概説した対応するカドミウムドーブした乳剤Cを含める。塗膜の構成は、例1Bに記載した様に、層16及び層7～1からなる。ポッド及びカバーシートは例1Bの場合と同じである。実験方法は例1Aの場合と同様であるが、室温（≒22°C）においてのみ行なった。肩反転感度は、Dmaxより0.3低い濃度において読み取り、反転/再反転分離は0.7濃度において読み取った。

下記のデータは、カドミウムドーブした乳剤は対応するカドミウムを含まない乳剤に比べて、0.20logEだけ高感度であり、そして、0.37logEの正味感度反転/再反転分離を有することを示している。反転感度が高くなり、そして再反射感度が低くなることが非常に望ましい。

乳剤	相対反転感度 (D=0.7)	相対再反転感度 (D=0.7)	Δ
B(Cd II ドーブなし)	272	77	195
C(Cd II ドーブ)	292	66	237

正味ゲイン 37

実験結果はさらに、平板状粒子乳剤のシエル部分を鉛(II)又はエルビウム(III)のいずれかでドーブした場合にも、表面ネガ像を有意に低下せしめることができることを示している。

例 4

この例は、平板状乳剤のシエル部分のヨウ化物のモル濃度が結晶表面に向かつて増加する場合

に、平板状粒子内部潜像形成乳剤の塗膜は、より大きな反転表面ネガ画像分離性を有することを示している。

乳剤E及びFは、それぞれ125mg/mole Agのアンヒドロ-5, 5', 6, 6'-テトラクロロ-1, 1'-ジエチル-3, 3'-ジ(3-スルホプロピル)ベンズイミダゾールカルボシアニンヒドロキシド、及び125mg/mole Agのアンヒドロ-5, 5'-ジクロロ-3, 9'-ジエチル-3'-(3-スルホプロピル)オキサカルボシアニンヒドロキシドにより分光増感した。そして、この乳剤を、2.15g銀/m²及び4.52gゼラチン/m²の塗布量で、ポリエステルフィルム支持体に塗布した。こ*

乳 剤	分光増感	Dmax	相対肩感度 (Dmaxより0.30低い)	相対反転感度 (D=0.7)	相対再反転感度 (D=0.7)	Δ
E	-	0.52	253	**	**	**
E	+	1.64	314	277	155	122
F	-	1.22	311	286	*	>286
F	+	1.02	331	326	*	>326

注 * 採用した露光範囲において反転が観察されなかつた。

** この実験条件下では、最高濃度が、比較濃度感度を測定した0.7に達しなかつた。

シエル部分においてヨウ化物濃度を高くした乳剤Fは、純粋なAgBrでシエル形成した乳剤Eに比べて、有意に大きな反転/再反転分離を示すことが認められる。分光増感した乳剤Fは、0.70の濃度において3.26logE単位より大きな反転/再反転分離を示すが、分光増感した対照乳剤Eは、1.22logE単位の分離を示す。又、分光増感した乳剤Fは、分光増感した対照乳剤Eに比べて少ない青色感度減感を示すことが観察された。

例 5

5.5マイクロメートルの平均平板状粒子直径、0.12マイクロメートルの平均平板状粒子厚さ、及び46:1の平均アスペクト比を有し、全投映面積の85%をしめる平板状粒子を伴う高アスペクト比平板状粒子内部潜像形成臭化銀乳剤を、次のようにして調製した。

2.8μmの平均粒子直径及び0.08μmの平均粒子厚さを有するコア-乳剤を、ダブルセット添加によりpBr1.3、80°Cにて沈澱せしめた。AgBrコア-乳剤を、0.9mgNa₂S₂O₃・5H₂O/mole Ag及び0.6mgKAuCl₄/mole Agを用いて、80°Cにて20分間、化学増感した。そして、この乳剤に、

*の塗膜を、エドガートン (Edgerton)、ゼームスハウゼン (Germeshausen)、及びグリル (Grier) 感度計上で、連続濃度タブレットを通して、キセノンフラッシュに10⁻²秒間露光し、そして、核形成剤としての4-(β-メタンスルホンアミドエチル)-フェニルヒドラジンヒドロコリド2.1g/l及び5-メチルベンゾトリアゾール0.2g/lを含有するN-メチル-p-アミノフェノールサルフェート (Elon®)-ヒドロキノン現像剤中で処理した。対照である色素を含まない乳剤を含めてのセンシトメトリーの結果は次の通りである。

pBr1.3、70°Cにて追加の臭化銀の沈澱を行った。生成したコア-シエル平板状乳剤は表面増感しなかつた。

この乳剤を、2.15g銀/m²及び10.4gゼラチン/m²でポリエステルフィルム支持体に塗布した。50mg/mole Agの1-(2-プロピニル)-2-メチルキノリニウムブロミドを含有する第2の塗膜を形成せしめた。この塗膜を、1/10秒間、600W5500Kのタングステン光源に露光し、そして、20°Cにて3分間、0.25g/lの5-メチルベンゾトリアゾールを含むMetol® (N-メチル-p-アミノフェノールサルフェイト)-ヒドロキノン現像剤中で処理した。

センシトメトリーの結果により、対象塗膜は逆転画像を形成しないことが明らかになった。しかしながら、1-(2-プロピニル)-2-メチルキノリニウムブロミドを含むコア-シエル平板状粒子乳剤は0.69のDmaxと0.18のDminをもつて、逆転画像を形成した。

例 6

乳剤G

この乳剤はMaternaghanの米国特許第4184878

号明細書の乳剤Aの調製に述べた手順に従って調製した。得られた乳剤は平均粒子径 $1.0\mu\text{m}$ で平均アスペクト比2.6:1であつた。この乳剤は 150mg/mole Ag のアンヒドロ-5, 5'-ジクロロ-9-エチル-3, 3'-ビス(3-スルホブチル)チアカルボシアニンヒドロキシドで分光増感した。

乳剤H

乳剤Gの平均粒子径は、前記米国特許第4184878号の乳剤Aの平均粒子径が $0.76\mu\text{m}$ と報告されているのに比較して、 $1.0\mu\text{m}$ であつたので該米国特許の沈澱工程Aの間の沈澱温度を 55°C に下げた以外は乳剤Gを調製、増感するのに使用した手順を繰り返した。得られた乳剤Hの平均粒子径は $0.69\mu\text{m}$ で平均アスペクト比は2.7:1であつた。

乳剤I

この乳剤は前記乳剤Bと同じものである。

乳剤J

この乳剤は本発明によつて要求される最小平均アスペクト比8:1の近傍の平均アスペクト比を有する高アスペクト比平板状粒子乳剤の性能を例示するために調整した。この乳剤は平均粒子径 $2.1\mu\text{m}$ で、平均粒子厚 $0.24\mu\text{m}$ であり、かつ計算平均アスペクト比は8.75:1であつた。この乳剤の調製に当り、 1.5mg/Ag mole のチオ硫酸ナトリウム5水和物及び 2.25mg/Ag mole のテトラクロロ金酸カリウムで 80°C で30分間表面化学増感した、前記米国特許第4184878号明細書の乳剤A0.5モルを出発物質として用いた。前記米国特許の乳剤Aに相当するコア乳剤上に臭化銀5.5モルをダブルジェット添加法で沈澱せしめた。4モル濃度の硝酸銀及び臭化カリ溶液を 80°C において合計45分間で加速添加した。最初の13分間はpBrは1.7で、実験の残りの間はpBr2.8であつた。得られた乳剤は乳剤Iと同様にして化学的及び分光的に表面増感した。

これらの乳剤を以下の組成の単一色一体型画像

形成受理体(IIR)にして比較した。層1~8及び10はすべての要素について共通とし、層9は以下の表に示した通りとした。

層10: オーバーコート: スカベンジャーⅧ(0.11)、ゼラチン(0.89)、ビス(ビニルスルホン)メタン硬化剤(全ゼラチン重量の0.88%)

層9: 赤色感応性ハロゲン化銀乳剤層: 乳剤(表参照)、核剤Ⅵ(表参照)、スカベンジャーⅦ(16000)及びゼラチン(1.34)

層8: 中間層: ゼラチン

層7: シアン色素放出層: RDRⅢ(0.37)、ゼラチン(0.54)

層6: 不透明層: カーボン、ゼラチン

層5: ストリッピング層: ヒドロキシエチルセルロース

層4: ゼラチン層

層3: 不透明層: カーボン、ゼラチン

層2: 反射層: 二酸化チタン

層1: 受像層: 媒染剤Ⅸ、ゼラチン

これらの層は透明なポリエステル支持体上に上記数字の順に塗布した。ローマ数字で示した添加剤は以下の附記欄に示した通りである。

これらのIIR要素は上記米国特許第4184878号明細書の例1Aに記載の条件に従つて処理した。なお、同一のカバーシートサンプルを用い、該米国特許に記載の処理組成物を用いたが、乳剤G及びHは乳剤I及びJに比較してその感受性が可成り低いので、これらについてはセンチメートル曲線が都合良くスケール中に表われるように、1/100秒の代わりに1/25で露光せしめた。乳剤IとJとはほぼ匹敵する写真スピードであり、これらはこれも両者ほぼ同じ写真スピードの乳剤G及びHより平均約 $0.9\log E$ (即ち約8倍)だけ写真スピードが速かつた。

層9の乳剤に関する塗布データ及び得られた結果を以下の表に示す

表

乳剤	平均 Ag (g/m ²)	核剤 VI** (mg/Agモル)	処 理 温 度		
			16°C D _{max} /D _{min}	22°C D _{max} /D _{min}	ΔD _{max} (%)*
G (対照)	1.34	4.8	1.59/0.19	1.14/0.20	-0.45(39%)
H (対照)	1.34	10.3	1.98/0.19	1.32/0.20	-0.66(50%)
I (本発明)	1.34	0.3	1.62/0.27	1.60/0.30	-0.02 (1%)
J (本発明)	0.91	1.1	1.62/0.20	1.51/0.20	-0.11 (7%)

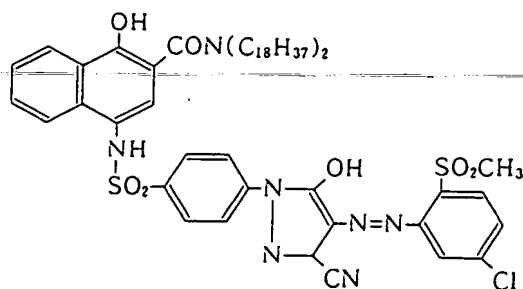
* : 22°CのD_{max}基準の%変化10*4184878号の乳剤に比較してD_{max}の差が極めて小さいことが明らかである。** : 核剤レベルは容認できる低最小濃度 (D_{min}) を保持しながら画像の区別性 (discrimination) を最大にするように選定した。

附 記

酸化還元色素放出剤 (RDR) I ~ IVは研究報告第182巻、1979年7月、第18268項、第329~31頁に記載されている構造を有する。

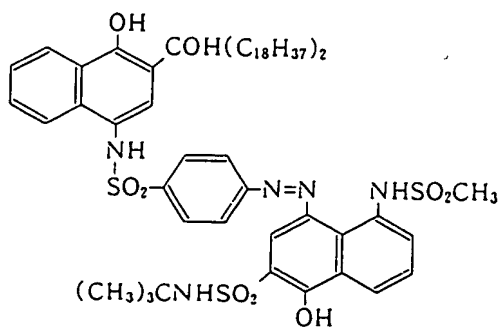
上表の結果から処理温度を16°Cから22°Cへ上げたときに、本発明の乳剤は前記米国特許第*

I 黄色 RDR



(ジ-n-ブチルフタレート中に分散)

II マゼンダ RDR

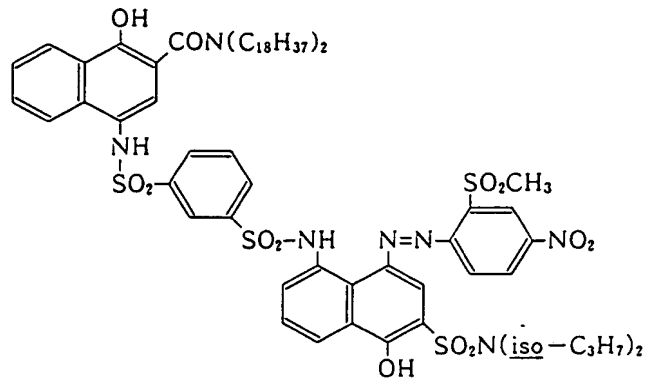


(ジェチルラウラミド中に分散)

103

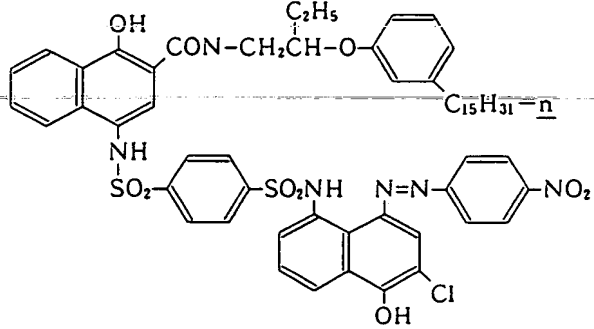
104

Ⅲ シアン RDR



(N-n-ブチルアセトアニリド中に分散) 15

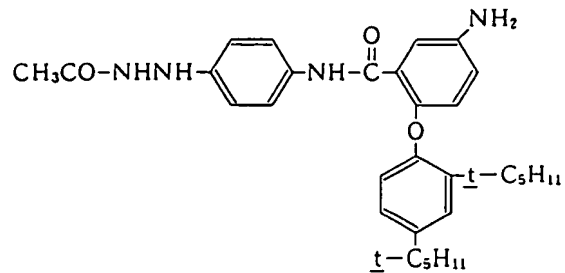
Ⅳ シアン RDR



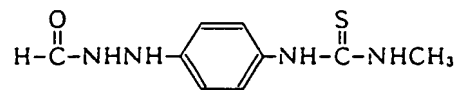
(N-n-ブチルアセトアニリド中に分散)

核形成剤Ⅴ及びⅥは次の構造を有する。

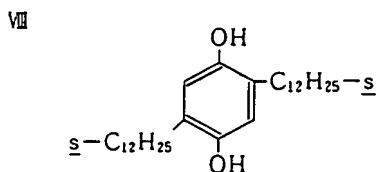
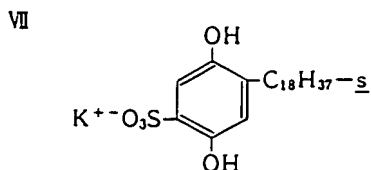
Ⅴ



Ⅵ



酸化された現像剤スキャベンジャーは次の構造を有する。



媒染剤は次の通りである。

IX ポリ(スチレン-ユ-1-ビニルイミダゾール-ユ-3-ベンジル-1-ビニルイミダゾリウムクロリド)(重量比約50:40:10)

(e) この発明の効果及び利点

この発明の乳剤は、再反転を生ずることなく広い露光範囲を供する。この乳剤は又、改良された安定性を示し、そして、非平板状粒子直接反転乳剤に比べて温度依存性が少ない。

さらに、平板状粒子乳剤の利点を実現しながら、直接ポジ型画像、そして特に直接反転画像を形成することができる点は、この発明の前記以外の利点である。化学増感及び分光増感した高アスペクト比平板状粒子乳剤を有するこの発明の写真要素により、感度・粒状度関係、鮮鋭度、及び青色感応性とマイナス青色感応性の差に関する重大な利点が実現される。高アスペクト比平板状乳剤は、大きく散乱されていない光を受理する位置に配置された場合、下層に配置された乳剤層の鮮鋭度を高める。これらの乳剤は、露光放射線源に最も近い乳剤層中におかれた場合、前記の観点において特に効果的である。スペクトルの青色部分以外の領域で分光増感した場合、高アスペクト比平板状粒子臭化銀及び臭ヨウ化銀乳剤は、それらが分光増感されたスペクトル領域に比べて青色スベ

クトル領域において、大きな感応性分離を示す。マイナス青色増感した高アスペクト比平板状粒子臭化銀及び臭ヨウ化銀乳剤は、マイナス青色光に比べて青色光に対して非常に感応性が小さく、そして、5500°Kの昼光のごとき中庸光に露光した場合、容認しうるマイナス青色露光記録を行うためにフィルターによる保護を必要としない。光アスペクト比平板状粒子臭ヨウ化銀乳剤は、すでに知られている平板状粒子乳剤及び従来から臭ヨウ化銀乳剤により一般に達成される最良の感度一粒状度関係を比べて、改良された感度一粒状度関係を供する。青色分光増感を行った場合、高アスペクト比平板状粒子臭化銀及び臭ヨウ化銀の青色感度は、そのもとの青色感度に比べて非常に大きく上昇する。

高アスペクト比平板状粒子乳剤層を1つ又はそれより多く含有する写真画像転写フィルムユニットは、処理を開始した後、短い経過時間の間に可視画像を形成することができる。その上、この画像転写フィルムユニットは、改良された鮮鋭度を有する画像を形成することができる。このフィルムユニットは、多色色素画像形成に適用する場合、銀塗布量を減少することができ、色素画像形成剤をさらに有効に使用することができ、さらに有利な層構成を採用することができ、そして、黄色フィルター材料を省略又は減少することができる点において特に有利である。

この発明は、詳細に記載した具体例を図面と関連させることにより、よりよく理解することができる。

図面の簡単な説明

第1図は直接反転乳剤の様式化した特性曲線を示し、第2図は露光放射線の散乱角を説明するための略図である。第1図中、1は特性曲線を示し、第2図中、1は乳剤を、3は支持体を、5は平行光線源を、7は光路を、そして9は検知表面を表わす。

Fig. 1

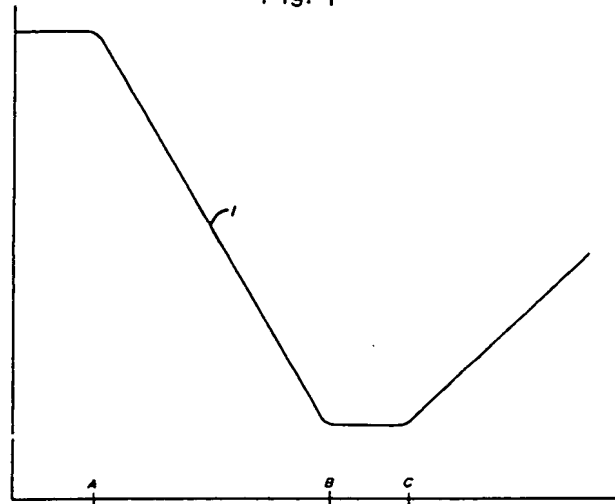


Fig. 2

